Tome 16. N° 10. Octobre 1955.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

L'INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

(Conférence Nobel, 1954.)

Par Max BORN
(traduit par E. Bauer).

Sommaire. — Histoire de la Mécanique Quantique des années 1920 à 1928. Discussion de quelques problèmes philosophiques posés par la théorie des quanta.

Les travaux pour lesquels j'ai eu l'honneur de recevoir le prix Nobel de l'année 1954 ne contiennent nulle découverte de nouveaux phénomènes naturels, mais le fondement d'une manière nouvelle de penser sur les phénomènes naturels. Ce mode de pensée s'est fait accepter si bien en Physique expérimentale et théorique qu'il ne semble guère possible d'en dire encore quelque chose qui n'ait été maintes fois déjà dite. Et pourtant il y a certains points de vue que je voudrais développer ici en cette occasion pour moi si solennelle.

Le premier point est le suivant : les travaux de l'école de Göttingen, que je dirigeais alors (1926-1927), contribuèrent à dénouer une crise intellectuelle, suscitée dans notre science par la découverte, en 1900, du quantum d'action de Planck. Aujourd'hui la Physique passe par une crise analogue, je ne pense pas ici à ses implications politiques et économiques résultant de la maîtrise d'une puissance naturelle formidable, mais aux problèmes de logique et de théorie de la connaissance que pose la Physique nucléaire. Il est peut-être bon en une telle époque de se rappeler ce qui s'est passé autrefois dans un cas analogue, d'autant plus qu'une pareille crise ne manque pas d'un certain caractère dramatique.

En second lieu, quand j'ai affirmé que les physiciens avaient accepté le mode de pensée que nous avions développé à cette époque, ce n'était pas tout à fait exact : il y a quelques exceptions très remarquables et justement parmi les hommes qui ont contribué le plus à l'édification de la théorie quantique. Planck lui-même est resté jusqu'à sa mort parmi les sceptiques.

Einstein, de Broglie et Schrödinger n'ont pas pas cessé d'insister sur ce que l'interprétation statistique de la Mécanique quantique avait de peu satisfaisant, de réclamer un retour aux conceptions de la Physique classique newtonienne et de proposer des moyens d'y arriver sans contredire aux faits expérimentaux. Il est impossible de ne pas écouter des voix d'un tel poids. Niels Bohr s'est donné beaucoup de mal pour réfuter leurs objections. Moi-même, j'y ai réfléchi et je crois pouvoir contribuer un peu à éclaircir la situation. Il s'agit là d'un domaine frontière entre Physique et Philosophie, si bien que ma conférence de Physique sera teintée en partie d'Histoire, en partie de Philosophie, ce pour quoi je sollicite votre indulgence.

Tout d'abord je veux raconter comment sont nées la Mécanique quantique et son interprétation statistique. Au début des années 20 tous les physiciens étaient convaincus de la validité de l'hypothèse de Planck d'après laquelle, dans les phénomènes oscillatoires de fréquence déterminée ν (par exemple dans les ondes lumineuses), l'énergie apparaît en quanta finis de grandeur $h\nu$. Elle rendait compte d'innombrables faits d'expérience qui tous conduisaient à la même valeur de la constante de Planck h. En outre l'affirmation d'Einstein, que les quanta de lumière possèdent une impulsion $\frac{h\nu}{c}$ (c étant la vitesse de la lumière), était bien vérifiée par l'expérience (par

exemple par l'effet Compton). Tout cela signifiait une renaissance de la théorie corpusculaire de la lumière valable pour un certain complexe de phénomènes. D'autres processus s'expliquaient par la théorie ondulatoire. Les physiciens s'habituèrent à ce dualisme et apprirent à en tirer un certain parti.

En 1913 Niels Bohr avait résolu à l'aide de la théorie des quanta l'énigme des spectres de raies : du même coup il avait expliqué l'étonnante stabilité des atomes, la structure de leurs couches électroniques et, dans ses grands traits, le système périodique des éléments. Parmi ses hypothèses voici la plus importante pour ce qui va suivre : Un système atomique ne peut exister dans tous les états possibles que prévoit la Mécanique et qui forment un continu, mais seulement dans une série d'états « stationnaires » discrets. Lors d'une transition de l'un à l'autre la différence $E_m - E_n$ des énergies est émise ou absorbée sous forme d'un quantum de lumière $h\nu_{mn}$ (suivant que E_m est plus grand ou plus petit que E_n).

On obtient ainsi une interprétation énergétique de la loi fondamentale de la spectroscopie que W. Ritz avait découverte quelques années plus tôt. On peut en donner une représentation concrète en inscrivant deux fois dans un tableau les niveaux d'énergie des états stationnaires, verticalement et horizontalement : il en résulte un schéma quadratique :

	E_1	E_2	E_3	...
E_1	11	12	13	...
E_2	21	22	23	...
E_3	31	32	33	...
..	..	..	..	...
..	..	..	..	...

où les cases diagonales correspondent aux états stationnaires, les non-diagonales aux transitions.

Bohr avait vu clairement que les lois ainsi formulées étaient en contradiction avec les principes de la Mécanique et que, par suite, l'application même du concept d'énergie à ce domaine était problématique. Il établit un pont hardi entre les idées anciennes et nouvelles par son principe de correspondance qui exprime une condition presque évidente : à la limite, lorsque les numéros des états stationnaires, les « nombres quantiques » sont très grands (c'est-à-dire très loin en bas et à droite dans notre schéma) et que l'énergie varie relativement peu d'une case à l'autre, de manière pratiquement continue, la Mécanique classique ordinaire doit être valable avec une très bonne approximation.

C'est de cette idée que la Physique théorique a vécu pendant les dix années qui suivirent. Voici quel était le problème : une vibration harmonique n'a pas seulement une fréquence, mais aussi une intensité. Il faut attribuer une telle intensité à chaque transition de notre schéma : comment peut-on le faire par des considérations de correspondance ? Il s'agissait de deviner une loi inconnue, connaissant un cas limite.

Bohr lui-même, Kramers, Sommerfeld, Epstein et beaucoup d'autres obtinrent des résultats importants. Mais le pas décisif fut encore fait par Einstein. Dans une démonstration nouvelle de la loi du rayonnement de Planck il fit voir clairement qu'il fallait remplacer le concept classique d'intensité du rayonnement par le concept statistique de probabilité de transition : à chaque case de notre schéma appartient $\left(\text{outre la fréquence } \nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}\right)$ une probabilité déterminée d'émission ou d'absorption du rayonnement.

Nous aussi, à Göttingen, nous prenions part à ces efforts pour extraire des faits expérimentaux la Mécanique quantique inconnue. Les difficultés logiques devenaient de plus en plus aiguës. Des recherches sur la diffusion et la dispersion de la lumière montrèrent que le concept einsteinien de probabilité de transition ne suffisait pas pour définir la force d'une vibration et que l'on ne pouvait se passer de l'idée d'une amplitude de vibration liée à chaque transition. Il faut citer ici des travaux de Ladenburg [1], Kramers [2], Heisenberg [3], Jordan et moi-même [4]. L'art de deviner des formules correctes, différentes des classiques, mais y tendant par correspondance, fut poussé à une assez grande perfection. Dans un de mes travaux dont le titre contient probablement pour la première fois les termes de Mécanique Quantique, se trouve, pour la perturbation mutuelle de deux systèmes atomiques, une formule assez compliquée qui est encore valable aujourd'hui.

Heisenberg [5], qui était alors mon assistant, mit brusquement fin à cette période. Il trancha le nœud gordien à l'aide d'un principe philosophique et remplaça l'art de deviner par une règle mathématique.

Le principe affirme que l'on n'a le droit d'employer dans la description théorique des phénomènes aucun concept, aucune représentation qui ne corresponde à un état de fait observable physiquement. Lorsque Einstein, en fondant la théorie de la Relativité, élimina les concepts de vitesse absolue et de simultanéité absolue entre deux événements se passant en deux lieux différents, il appliqua le même principe. Heisenberg bannit de la Physique l'image d'orbites électroniques possédant des rayons et des périodes définis, parce que ces grandeurs ne sont pas observables. Il exigea de la théorie qu'elle soit construite à l'aide de schémas quadratiques semblables à celui qui nous a servi plus haut.

Au lieu de décrire le mouvement, pour chaque coordonnée, par une fonction du temps $x(t)$, il faut déterminer un schéma des amplitudes de transition x_{mn}. Il me semble que le point capital de son travail est la recherche (p. 881) d'une règle permettant de

trouver à partir d'un schéma

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots \\ x_{21} & x_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

le schéma des carrés

$$\begin{pmatrix} (x^2)_{11} & (x^2)_{12} & \dots \\ (x^2)_{21} & (x^2)_{22} & \dots \\ \dots\dots & \dots\dots & \dots \end{pmatrix}$$

ou, plus généralement, de déterminer la règle de multiplication de ces schémas.

En considérant les problèmes connus, dont on avait deviné la solution, il découvrit cette règle et l'appliqua avec succès à des exemples simples tels que l'oscillateur harmonique et anharmonique. Cela se passait pendant l'été 1925. Heisenberg, qui souffrait beaucoup du rhume des foins, prit un congé pour se soigner au bord de la mer et me donna son travail pour que je le fasse publier si je pensais qu'on pouvait en faire quelque chose.

Je compris aussitôt l'importance de son idée de base et j'envoyai le manuscrit à la *Zeitschift für Physik.* Mais la règle de multiplication de Heisenberg me tourmentait. Après huit jours de réflexion intense et de tâtonnements, je me souvins soudain d'une théorie algébrique que m'avait enseigné mon maître le Professeur Rosanes de Breslau. Les mathématiciens connaissent bien ces schémas quadratiques et les appellent des matrices, en connexion avec une règle de multiplication déterminée. J'appliquai cette règle à la condition quantique de Heisenberg et constatai que cette condition revenait à donner aux grandeurs situées sur la diagonale des valeurs constantes proportionnelles à h. Il était facile de deviner la valeur des autres grandeurs. Elles devaient être nulles. Et aussitôt, je me trouvai devant la formule étrange

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i} = -\hbar i,$$

ce qui signifie : coordonnées q et impulsions p ne sont pas représentables par des nombres, mais par des symboles dont le produit dépend de leur ordre : symboles non commutables, selon l'expression consacrée. Ce résultat m'émut comme un navigateur qui apercevrait de loin la terre désirée après avoir longtemps erré; mon seul regret fut l'absence de Heisenberg. Dès le premier instant je fus convaincu que nous avions frappé juste.

Et pourtant une partie de nos résultats n'était encore que conjecture, à savoir que les termes non diagonaux de l'expression précédente s'évanouissent. Sur ce point j'obtins l'aide de mon élève Pascual Jordan et en peu de jours nous parvînmes à démontrer que j'avais deviné juste. Le travail publié en collaboration par Jordan et moi-même [6] contient les principes essentiels de la Mécanique Quantique, y compris leur extension à l'Électrodynamique.

Suivit une période fiévreuse de travail à trois, rendu difficile par l'absence de Heisenberg. Il y eut un vif échange de lettres. Celles que je possédais ont malheureusement disparu par suite des troubles politiques. Il en résulta un Mémoire publié par nous trois [7] où le côté formel de ces recherches aboutit à des conclusions à peu près définitives.

Avant qu'il ne parût, nous eûmes une première surprise dramatique : le travail de Paul Dirac [8] sur le même sujet. Une conférence de Heisenberg à Cambridge lui avait suggéré des réflexions qui le conduisirent à des résultats analogues à ceux que nous avions obtenus à Göttingen, avec une différence : au lieu de prendre pour base le calcul des matrices bien connu des mathématiciens, il avait imaginé et développé lui-même une théorie générale de symboles non commutables.

Bientôt après, la première application non triviale et physiquement importante de la Mécanique quantique fut faite par W. Pauli [9] : il calcula par la méthode des matrices les niveaux stationnaires d'énergie de l'atome d'hydrogène, en accord parfait avec les formules de Bohr. Dès lors on ne pouvait plus douter de la validité de la théorie.

Mais la signification exacte de ce formalisme n'était rien moins que claire. Comme il arrive souvent, la mathématique était plus intelligente que la pensée qui interprète. Tandis que nous discutions encore de ce sujet arriva la seconde surprise dramatique : la publication des célèbres Mémoires de Schrödinger [10]. Il partait d'idées toutes différentes qui remontaient à Louis de Broglie [11]. Ce dernier avait émis peu d'années auparavant une hypothèse hardie qu'il avait appuyée de raisonnements théoriques admirables : la dualité ondes-corpuscules qui était familière aux physiciens dans le cas de la lumière devait valoir aussi pour les électrons; à tout électron en mouvement libre devait appartenir une onde plane de longueur d'onde bien définie, fonction de la constante de Planck et de la masse.

Nous autres, à Göttingen, nous connaissions bien ce travail passionnant de Louis de Broglie. Un jour, en 1925, je reçus de Davisson une lettre contenant des résultats étranges sur la réflexion des électrons à la surface des métaux. Mon collègue de Physique expérimentale James Franck et moi-même soupçonnâmes aussitôt que les courbes obtenues par Davisson devaient être les figures d'interférences cristallines des ondes électroniques de L. de Broglie; nous conseillâmes à un de nos élèves, Elsasser [12] d'examiner la question. Le résultat de son travail fut la première confirmation expérimentale de l'idée de L. de Broglie, confirmation qui fut donnée plus tard indépendamment par les expériences systématiques de Davisson et Germer [13] et G. P. Thomson [14]. Mais cette connaissance des idées de L. de Broglie ne nous conduisit à aucune application à la structure électronique des atomes.

Cela était réservé à Schrödinger. Il étendit au

cas où des forces agissent sur le mobile l'équation de L. de Broglie qui se rapportait au mouvement libre; il formula exactement les conditions complémentaires auxquelles il faut soumettre la fonction d'ondes ψ et que de Broglie avait déjà indiquées : elles doivent être uniformes et finies dans l'espace et le temps. Il parvint ainsi à calculer les états stationnaires de l'atome d'hydrogène comme solutions monochromatiques, s'annulant à l'infini, de son équation d'ondes.

Pendant une courte période, au début de 1926, il sembla que l'on était tout à coup en présence de deux systèmes d'explication cohérents en eux-mêmes, mais entièrement différents : la Mécanique des matrices et la Mécanique ondulatoire. Mais Schrödinger lui-même demontra bientôt leur parfaite équivalence.

La Mécanique ondulatoire a été bien plus favorablement accueillie que la Mécanique quantique sous sa forme de Göttingen et de Cambridge. Elle opère avec une fonction d'ondes ψ qui, du moins dans le cas d'une particule, peut être représentée concrètement dans l'espace. Elle se sert des méthodes mathématiques des équations aux dérivées partielles, dont tout physicien a l'habitude. En outre Schrödinger croyait que sa théorie ondulatoire rendait possible un retour au déterminisme de la Physique classique : il proposa (et il a renouvelé récemment [15] avec insistance cette proposition) d'abandonner complètement l'image des particules et, au lieu de considérer les électrons comme de petits éléments discrets, de parler d'une distribution continue de densité $|\psi|^2$, ou de densité électrique $e|\psi|^2$.

A Göttingen cette interprétation nous parut inacceptable étant donnés les faits d'expérience. A cette époque on savait déjà compter les particules par scintillations, ou avec le tube de Geiger, et photographier leurs traces à l'aide de la chambre à brouillard de Wilson.

Il me sembla qu'il était impossible d'arriver à une interprétation claire de la fonction ψ par la considération d'électrons soumis à des forces extérieures. C'est pourquoi je m'étais déjà efforcé à la fin de 1925 de généraliser la méthode des matrices qui, évidemment, ne s'appliquait qu'aux processus oscillatoires. Étant alors aux États-Unis, l'hôte du Massachussets Institute of Technology, j'y trouvai en Norbert Wiener un excellent collaborateur. Dans notre travail commun [16] nous avons remplacé la matrice par le concept général d'opérateur, ce qui nous permit de traiter des processus apériodiques. Mais nous n'avons pas trouvé la bonne voie dont la découverte était réservée à Schrödinger. Je pris aussitôt en main sa méthode, car elle promettait de conduire à une interprétation de la fonction ψ.

Ce fut de nouveau une idée d'Einstein qui me guida. Il avait essayé de faire comprendre la dualité des ondes et des particules — des quanta de lumière ou photons — en considérant le carré de l'amplitude des ondes lumineuses comme densité de la probabilité de présence des photons. Cette idée pouvait s'étendre immédiatement à la fonction ψ : $|\psi|^2$ devait être la densité de la probabilité de présence des électrons (ou autres particules). Il était facile de l'affirmer. Mais comment le démontrer ?

Les processus de chocs atomiques permirent de le faire : Une pluie d'électrons venant de l'infini, représentée par une onde incidente d'intensité connue $|\psi|^2$ rencontre un obstacle, un atome lourd par exemple. De même que l'onde de sillage d'un vapeur, lorsqu'elle frappe un pilotis, produit des trains d'ondes secondaires formées de cercles, de même l'onde électronique incidente est transformée partiellement par l'atome en ondes secondaires sphériques, avec une amplitude de vibration dépendant de la direction. Le carré de l'amplitude de cette onde sphérique, à grande distance du centre diffusant, détermine alors la probabilité relative de diffusion des électrons vers les différentes directions de l'espace. Si en outre l'atome diffusant peut occuper divers états stationnaires, on obtient encore automatiquement à partir de l'équation d'ondes de Schrödinger la probabilité d'excitation de ces états, accompagnée d'une diffusion inélastique de l'électron, qui perd de l'énergie. C'est ainsi que purent être fondées en théorie les hypothèses de Bohr, que Franck et Hertz avaient d'abord vérifiées par l'expérience [17]. Bientôt Wentzel [18] parvint à démontrer par ma théorie la célèbre formule de Rutherford sur la diffusion des particules α.

Ce qui contribua plus que ces succès à l'acceptation rapide de l'interprétation statistique de la fonction ψ, ce fut un travail de Heisenberg [19] où se trouvent ses célèbres relations d'incertitude. C'est lui qui mit en évidence le caractère révolutionnaire des nouvelles conceptions. Il devint évident qu'il ne fallait pas abandonner seulement le déterminisme de la Physique classique, mais aussi le concept naïf de réalité, qui considère les particules de la Physique atomique comme des grains de sable extrêmement petits. Un grain de sable possède à chaque instant une position et une vitesse déterminées. Cela n'est plus vrai pour un électron : si l'on mesure de plus en plus exactement sa position, sa vitesse devient de plus en plus difficile à déterminer, et réciproquement. Je reviendrai brièvement sur cette question dans une discussion plus générale, mais je voudrais auparavant dire encore quelques mots de la théorie des chocs.

Les méthodes d'approximation mathématique qui m'avaient servi étaient assez primitives et furent bientôt perfectionnées. Un nombre immense de mémoires a été publié sur ce sujet. Je voudrais citer seulement quelques-uns des premiers auteurs auxquels la théorie doit de grands progrès: Holtsmark en Norvège, Faxén en Suède, Bethe en Allemagne, Mott et Massey en Angleterre.

Aujourd'hui la théorie des chocs est une science particulière, avec ses propres gros traités, et que je ne puis plus suivre de près. En dernière analyse, toutes les branches modernes de la Physique, l'Électrodynamique quantique, la théorie des mésons, des noyaux, des rayons cosmiques, des particules élémentaires et de leurs transformations, appartiennent au même domaine d'idées et en parler nous conduirait à l'infini.

Je voudrais encore indiquer un autre chemin que je parcourus pendant les années 1926-1927, en partie avec le physicien russe Fock [20], dans le but de confirmer l'interprétation statistique de la Mécanique quantique. Il y a dans le travail à trois, dont j'ai parlé plus haut, un chapitre où se trouve une anticipation de la fonction ψ; mais elle n'y est pas considérée comme fonction $\psi(x)$, mais comme fonction ψ_n de l'indice discontinu $n = 1, 2, \ldots$, qui numérote les états stationnaires. Quand le système considéré est soumis à une force dépendant du temps ψ_n se met aussi à dépendre du temps et $|\psi_n(t)|^2$ mesure la probabilité de trouver le système à l'état n au temps t. Si l'on part d'une distribution initiale ne comportant qu'un seul état, on obtient ainsi des probabilités de transition et l'on peut étudier leurs propriétés. Je me suis intéressé alors tout particulièrement au cas « adiabatique » où les actions changent extrêmement lentement. Le calcul montra, comme on pouvait s'y attendre, que les probabilités de transition deviennent de plus en plus petites.

La théorie des probabilités de transition a été développée indépendamment et rendue féconde par Dirac. On peut dire que toute la Physique atomique et nucléaire travaille avec ce système de concepts, surtout dans la forme extrêmement élégante que lui a donnée Dirac [21] : presque toutes les expériences fournissent des données sur des fréquences relatives d'événements, même quand on les exprime sous le nom de sections de choc ou d'autres noms analogues.

Comment se fait-il maintenant que, malgré ces succès, de grands savants comme Einstein, Schrödinger, de Broglie ne soient pas satisfaits de la théorie ? En fait, leurs objections ne contestent nullement l'exactitude des formules, mais leur interprétation. Dans la discussion il faut distinguer deux questions étroitement entremêlées : celle du détermisme et celle de la réalité.

Voici dans quel sens la Physique de Newton est déterministe : quand l'état initial d'un système — les positions et les vitesse de toutes les particules — sont rigoureusement donnés, les lois de la Mécanique permettent de calculer l'état de ce système en un instant quelconque (antérieur ou postérieur). C'est d'après ce modèle que furent construites toutes les autres branches de la Physique. Peu à peu le déterminisme mécanique devint une sorte d'article de foi : l'Univers machine, ou automate. Il n'existe à ma connaissance aucun précurseur de cette doctrine, ni chez les philosophes antiques ni chez ceux du Moyen-Age : elle est un produit du succès extraordinaire de la Mécanique newtonienne, notamment en Astronomie.

Pendant le XIXe siècle elle devint un des principes philosophiques fondamentaux de l'ensemble des sciences de la nature.

Je me suis demandé si cela est justifié en fait. Peut-on réellement faire des prévisions rigoureuses pour tous les temps en se fondant sur les équations classiques du mouvement ?

Il est facile de voir sur des exemples simples que cela n'est vrai que si l'on admet la possibilité de mesures absolument exactes (de lieu, de vitesse, etc.). Considérons une particule mobile sans frottement sur une ligne droite entre deux points — deux murs — où elle rebondit de manière parfaitement élastique. Elle va et vient avec sa vitesse initiale invariable v_0; on peut dire exactement où elle se trouve à un instant donné, à condition de connaître exactement v_0. Si nous admettons une petite incertitude Δv_0, l'incertitude sur la prévision de sa position au temps t, $t\Delta v_0$ est proportionnelle à t. Si l'on attend assez longtemps, jusqu'à l'instant $t_c = \frac{l}{\Delta v_0}$, l étant la distance des murs élastiques, l'incertitude Δx devient égale à tout l'intervalle l. On ne peut donc absolument plus rien prévoir sur la position du mobile en un instant postérieur à t_c. Le déterminisme se change donc en indéterminisme total si l'on admet sur la vitesse une incertitude aussi petite que l'on veut [1].

Mais cela a-t-il un sens, un sens physique et non métaphysique, de parler de données absolues ? A-t-on le droit de poser $x = \pi$ cm, où $\pi = 3{,}1415\ldots$ est le nombre transcendant bien connu qui mesure le rapport de la circonférence au diamètre du cercle ? En tant qu'instrument mathématique, le concept de nombre réel, représenté par une fraction décimale infinie, est extrêmement important et fécond. En tant que mesure d'une grandeur physique, c'est un non-sens. Si l'on arrête la fraction décimale représentant π au 20e, ou au 25e chiffre, on obtient des nombres qui ne peuvent être distingués entre eux, ni du nombre exact, par aucune mesure physique. D'après le principe heuristique dont se sont servis Einstein en Relativité, Heisenberg en théorie quantique, tout concept qui ne correspond à aucune observation possible doit être éliminé de la Physique. Ici encore c'est très facile. Il suffit de remplacer l'affirmation $x = \pi$ cm par l'énoncé : la probabilité de la distribution des valeurs de x possède au point $x = \pi$ cm un maximum aigu et (si l'on veut être plus exact) ce pic à telle ou telle largeur. En bref,

(1) M. E. Bauer, qui a traduit cette conférence, a attiré mon attention sur le fait qu'Henri Poincaré a publié autrefois à propos des fondements de la Mécanique statistique un calcul analogue, relatif au « problème des petites planètes ».

il faut formuler statistiquement la Mécanique habituelle elle-même. Je me suis un peu occupé de cette question ces derniers temps et j'ai vu qu'on peut le faire sans difficulté. Mais ce n'est pas ici le lieu de développer ces idées. Je voudrais insister seulement sur un point : le déterminisme de la Physique classique est une illusion qui vient de ce que l'on surestime la création de concepts mathématico-logiques. C'est une idole et non un idéal des sciences de la nature. On ne peut donc en faire une objection contre l'interprétation statistique, indéterministe par nature, de la Mécanique quantique.

La situation est bien plus délicate en ce qui concerne l'objection de réalité. Le concept de particule, par exemple d'un grain de sable, contient implicitement la représentation d'une position définie et d'un état de mouvement défini. D'après la Mécanique quantique, il doit être impossible de déterminer simultanément et avec une précision indéfinie la position et l'état de mouvement d'un électron (plus précisément, son impulsion, produit de la masse par la vitesse). Deux questions se posent alors : d'abord quelle est la raison qui nous empêche de mesurer simultanément ces deux grandeurs par des expériences raffinées avec autant de précision que nous voudrons ? Ensuite, s'il est démontré réellement que cela n'est pas possible, avons-nous encore le droit d'appliquer à l'électron le concept de particule et les images qui lui sont associées ?

Pour la première question, il est clair que, si la théorie est correcte — et nous avons des raisons suffisantes de le croire — l'obstacle à la mesure simultanée de la position et de l'état de mouvement (ou de toute autre paire de grandeurs dites conjuguées) doit se trouver dans les lois mêmes de la Mécanique quantique. C'est ce qui a lieu en effet. Mais cela n'est pas si simple. Niels Bohr [22] lui-même a déployé beaucoup de peine et de sagacité pour développer une théorie de la mesure qui élucide complètement la question et résiste aux attaques les plus astucieuses d'Einstein. Car celui-ci, sans cesse, essayait d'imaginer des dispositifs permettant la mesure exacte simultanée de la position et de l'état de mouvement. Voici essentiellement ce qui en est : pour mesurer des coordonnées d'espace et des temps on a besoin de mètres et d'horloges fixes; au contraire les dispositifs de mesure des impulsions et des énergies doivent comporter des parties mobiles qui reçoivent et indiquent le choc de l'objet à mesurer. Si l'on tient compte du fait que c'est la Mécanique Quantique qui régit l'interaction entre l'objet et l'appareil de mesure, on voit qu'il ne peut exister de dispositif satisfaisant à la fois aux deux conditions. Nous avons donc deux expériences qui s'excluent mutuellement, mais sont complémentaires l'une de l'autre et dont l'ensemble seul dévoile tout ce que nous pouvons apprendre d'un objet.

Cette idée de complémentarité est considérée généralement par les physiciens comme la clef qui permet de comprendre intuitivement les processus quantiques. Bohr l'a appliquée avec beaucoup de pénétration à de tout autres domaines, par exemple aux rapports entre conscience et cerveau, au problème du libre arbitre et à d'autres questions philosophiques fondamentales.

Nous en arrivons maintenant au dernier point : étant donné ce quelque chose à quoi l'on ne peut relier à la manière habituelle les concepts de lieu et de mouvement, peut-on encore l'appeler objet, particule ? Et, si cela n'est pas possible, quelle est la réalité que nos théories ont pour but de décrire ?

La réponse à cette question n'est plus d'ordre physique, mais philosophique. La donner en détail sortirait tout à fait du cadre de cette conférence. J'ai développé ailleurs [23] mes idées sur ce point. Je dirai seulement que je suis partisan résolu de la conservation de la notion de particule. Bien entendu, il faut définir à nouveau ce que l'on entend par là. Nous avons pour cela des concepts bien précisés que les mathématiciens connaissent sous le nom d'invariants par rapport à des transformations.

Chaque objet que nous percevons nous apparaît sous des aspects infiniment multiples : le concept d'objet est l'invariant de tous ces aspects. De ce point de vue l'on peut justifier entièrement le système de concepts qui est maintenant d'usage courant et dans lequel apparaissent ensemble ondes et particules.

Mais les recherches récentes sur les noyaux et les particules élémentaires nous ont conduits à des limites au-delà desquelles ce système de concepts lui-même semble ne plus suffire. Ce que peut nous apprendre l'histoire des origines de la Mécanique quantique, telle que je viens de la raconter, c'est que, probablement, le raffinement des méthodes mathématiques ne suffira pas pour découvrir une théorie satisfaisante, mais qu'il reste quelque part, dans notre doctrine, un concept qui n'est justifié par aucune expérience et qu'il nous faudra éliminer pour dégager la voie.

Manuscrit reçu le 16 mai 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Ladenburg R. — *Z. Physik*, 1921, **4**, 451.
Ladenburg R. et Reiche F. — *Naturwiss*, 1923, **11**, 584.
[2] Kramers H. A. — *Nature*, 1924, **113**, 673.
[3] Kramers H. A. et Heisenberg W. — *Z. Physik*, 1925, **31**, 681.
[4] Born M. — *Z. Physik*, 1924, **26**, 379.

Born M. et Jordan P. — *Z. Physik*, 1925, **33**, 479.

[5] Heisenberg W. — *Z. Physik*, 1925, **33**, 879.

[6] Born M. et Jordan P. — *Z. Physik*, 1925, **34**, 858.

[7] Born M., Heisenberg W. et Jordan P. — *Z. Physik*, 1926, **35**, 557.

[8] Dirac P. A. M. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, A **109**, 642.

[9] Pauli W. — *Z. Physik*, 1926, **36**, 336.

[10] Schrödinger E. — *Ann. Physik*, (4), 1926, **79**, 361, 489 et 734; 1926, **80**, 437; 1926, **81**, 109.

[11] de Broglie L. — *Thèses*, Paris, 1924; *Ann. Physik*, (10), 1925, **3**, 22.

[12] Elsasser W. — *Naturwiss*, 1925, **13**, 711.

[13] Davisson C. J. et Germer L. H. — *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 707.

[14] Thomson G. P. et Reid A. — *Nature*, 1927, **119**, 890. Thomson G. P. — *Proc .Roy. Soc.*, 1928, A **117**, 600.

[15] Schrödinger E. — *Brit. J. Phil. Sc.*, 1952, **3**, 109 et 233.

[16] Born M. et Wiener N. — *Z. Physik*, 1926, **36**, 174.

[17] Born M. — *Z. Physik*, 1926, **37**, 863; 1926, **38**, 803; *Gött. Nachr. Math. Phys. Kl.*, 1926, 146.

[18] Wentzel G. — *Z. Physik*, 1926, **40**, 590.

[19] Heisenberg W. — *Z. Physik*, 1927, **43**, 172.

[20] Born M. — *Z. Physik*, 1926, **40**, 167. Born M. et Fock V. — *Z. Physik*, 1928, **51**, 165.

[21] Dirac P. A. M. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1925, **109**, 642; 1926, **110**, 561; 1926, **111**, 281; 1926, **112**, 674.

[22] Bohr Niels. — *Naturwiss*, 1928, **16**, 245; 1929, **17**, 483; 1933, **21**, 13. — Kausalität und Komplementarität *Die Erkenntnis*, 1926, **6**, 293.

[23] Born M. — *Phil. Quart.*, 1953, **3**, 134; *Phys. Blätter*, 1954, **10**, 49.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, OCTOBRE 1955, PAGE 743

Conférences prononcées devant la Société Française de Physique pour la célébration du vingt-cinquième anniversaire de la découverte de la Radioactivité artificielle.

I. — L'ASPECT HISTORIQUE DE LA DÉCOUVERTE DE LA RADIOACTIVITÉ ARTIFICIELLE

Par S. ROSENBLUM,

Directeur de Recherches au C. N. R. S.

A la gare de Copenhague, comme dans toutes les gares du monde, il existe une horloge, mais cette horloge est particulière : elle ne comporte aucun organe mobile visible. Chaque minute, de nombreux tubes au néon s'allument et indiquent l'heure. Ainsi, à 6 h du soir sur le cadran apparaît le nombre 18 00 suivi de 18 01, 18 02, etc.

Me trouvant un soir devant cette gare les minutes me semblaient ne jamais vouloir finir; mais, voyant apparaître 19 00 sur le cadran je me sentais reculer au début du siècle et, pris au jeu de ma fantaisie, j'ai commencé à associer des dates et des formules mémorables de l'histoire de la Physique aux chiffres qui défilaient devant moi.

Permettez-moi de prendre comme cadre de mon exposé les quelques dates et images de cette coupe accidentelle dans le passé, nécessairement fragmentaire et subjective.

Nous voilà en 1900. La constante h de Planck voit le jour, ce qui est de bon augure pour le nouveau siècle. Nous remarquons toute une pléiade de physiciens nés entre 1900 et 1905, année où Einstein formula sa célèbre équation sans laquelle tous les

1900 — 1900 PLANCK : Quantum d'action h.
1903 RUTHERFORD, SODDY : Transmutation spontanée des éléments. (FAJANS)
1905 EINSTEIN : $E = mc^2$; effet photoélectrique, $E = h\nu$.
1911 RUTHERFORD : Atome planétaire.
1913 N. BOHR : Modèle de l'atome ; $E_1 - E_2 = h\nu$.
1919 RUTHERFORD-CHADWICK : Transmutation provoquée. ASTON : Séparation des isotopes. (SODDY.)
1920 INSTITUT DE PHYSIQUE THÉORIQUE DE COPENHAGUE
1922 COMPTON : Effet $h\nu/c$, $h\nu'/c$, mv
1924 BOTHE-GEIGER : simultanéité et corrélation angulaire dans l'effet COMPTON. DE BROGLIE : $\lambda = \frac{h}{p}$.
1925 SCHRÖDINGER : Équation d'ondes.
1927 HEISENBERG : $\Delta p \, \Delta x \sim h$.
1928 GAMOW, CONDON et GURNEY : α
1931 Neutrino (PAULI.)
1932 CHADWICK : Neutron. (RUTHERFORD, I. et F. JOLIOT-CURIE.)
1933 INCENDIE DU REICHSTAG, EINSTEIN quitte l'Europe, suivi de FERMI, SZILARD etc. ANDERSON : Positron. (DIRAC)
1934 IRÈNE et FRÉDÉRIC JOLIOT-CURIE : Radioactivité "artificielle."
1938 Fission nucléaire
1942 Pile à Chicago.



1952 BOHR-MOTTELSON : Niveaux de rotation des noyaux

développements ultérieurs de la Physique seraient difficiles à concevoir. Deux ans avant, Rutherford et Soddy avaient déjà montré que la radioactivité naturelle consistait en la transmutation successive et spontanée des éléments et l'on sait que la filiation des séries radioactives fût ensuite précisée par Soddy et Fajans.

Les expériences de Rutherford sur le passage des rayons α à travers la matière ont fait mûrir dans son esprit l'image de l'atome planétaire. Cette image va entre les mains de Bohr se développer en une théorie englobant une grande partie des phénomènes physiques.

1919. La première transmutation artificielle est réalisée en bombardant l'azote par des rayons α. On a

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + ^{14}_{7}\mathrm{N} = ^{17}_{8}\mathrm{O} + ^{1}_{1}p.$$

1919. Séparation d'isotopes par Aston à la suite des travaux de J. J. Thompson et de Soddy.

L'année 1919 est donc doublement importante pour la Physique nucléaire. D'un côté nous voilà en état de changer la nature chimique d'un élément et l'atome d'azote devient un atome d'oxygène; de l'autre côté Aston découvre une multitude de nouveaux spécimens atomiques, dont les masses sont des multiples entiers ou presque de la masse de l'atome de l'hydrogène. Si les isotopes ne sont pas de nouveaux éléments dans le sens chimique du mot, ils le sont bien aux yeux des physiciens.

A la suite des travaux d'Aston, environ 300 isotopes stables sont aujourd'hui connus. Les travaux sur l'isotopie permettent donc de tripler le nombre d'éléments de masse différente et ils montrent que l'isotopie est une propriété commune à tous les éléments chimiques.

L'année 1920 n'est peut-être pas moins importante pour la Physique, puisque nous assistons à la fondation de l'Institut de Physique théorique de Copenhague où, comme dirait Barrès, l'esprit de la Physique théorique soufflera dorénavant.

En 1924 paraît la thèse de Louis de Broglie, dont les conséquences pour la Physique moderne sont loin d'être épuisées.

Nous arrivons vers 1930. La génération de physiciens nés entre 1900 et 1905 commence à se faire remarquer de plus en plus.

1928. Théorie de Gamow qui est une conséquence directe de celles de Louis de Broglie et de Schrœdinger appliquées au noyau. Théorie paradoxale où les particules α sont, à tour de rôle, les prisonniers et les gardiens. Rien d'étonnant à ce que les α finissent par s'échapper de temps à autre.

En 1931, Pauli émet l'hypothèse du neutrino.

L'année 1932 voit la découverte du neutron, à laquelle Irène et Frédéric Joliot ont contribué de la manière que vous connaissez; suit la découverte du positron.

Après ce rappel incomplet et imagé des événements qui ont précédé la radioactivité artificielle, entrons dans le vif du sujet.

Jusqu'à la fin de 1933 il était admis que toute transmutation nucléaire était pratiquement instantanée, comme le sont certains phénomènes extranucléaires plus familiers aux physiciens, par exemple l'effet Compton qui cesse dès qu'on intercepte le flux de radiation pénétrante. L'idée de rechercher une transmutation à retardement de durée mesurable, c'est-à-dire une radioactivité vraie, mais provoquée artificiellement, semblait être vouée à un échec certain.

Je rappelle les expériences de Ramsay et celles plus récentes de Maracineanu, dans lesquelles on soumettait des éléments lourds, soit à l'action des rayons α, soit à celle d'un rayonnement solaire hypothétique.

On sait que tous les phénomènes observés dans ces expériences étaient dus à des impuretés radioactives d'éléments connus.

On connaissait encore un autre type d'expérience dans lequel on se proposait non pas de rendre radioactifs des éléments stables, mais de modifier la vitesse de décroissance d'un élément radioactif. L'élément radioactif était dans ce cas soumis à de très basses températures, ou bien placé au sommet d'une haute montagne, ou bien encore dans la profondeur des mines. Les tentatives d'influencer la radioactivité naturelle restèrent, comme vous le savez, également vaines.

L'idée que la radioactivité était un phénomène immuable propre à certains éléments et par conséquent inaccessible à nos moyens d'action restait très fortement ancrée dans l'esprit des chimistes et physiciens de l'époque. On s'était donc résigné à enregistrer et à prévoir le déroulement d'événements, dont on avait perdu tout espoir de jamais pouvoir changer le cours prédestiné. Un élément quoique transformable par action instantanée était fatalement stable ou radioactif.

L'étonnement fut donc grand parmi les physiciens et chimistes lorsque Irène et Frédéric Joliot annoncèrent, au début de 1934, que quelques-uns des premiers éléments du tableau de Mendeleeff soumis pendant quelques minutes à l'action des rayons α du polonium devenaient de leur côté le siège d'une émission radioactive. Permettez-moi de lire textuellement l'exposé de Mme et M. Joliot :

« Ayant montré que des transmutations comme celle de ^{10}B, de F, Na, Al par les rayons α du polonium, donnaient lieu à l'émission de neutrons et de positrons, nous avons recherché en premier lieu si l'émission du neutron et celle du positon se produisaient pour un même seuil d'énergie des rayons α incidents et, en second lieu, s'il en avait été ainsi, si l'émission du neutron et celle de l'électron positif étaient simultané es.

Déjà, la statistique des énergies des positons

émis déduite de celle des rayons de courbures des trajectoires de brouillard de ces particules, montrait que l'on avait affaire à un spectre ressemblant à un spectre continu des β d'un radioélément naturel. Pourtant, nous ne fûmes pas, au début, spécialement alertés par cette similitude. En premier lieu, les neutrons et positons commencent à être émis pour une même énergie des rayons α (même seuil) mais, et ce fût là le fait essentiel de la découverte, nous observâmes qu'après avoir irradié avec des rayons α d'énergie au-dessus du seuil d'émission des neutrons et des positons, si l'on amenait l'énergie des α au-dessous du seuil ou même à zéro, l'émission des neutrons cessait aussitôt, *tandis que celle des positons continuait de se produire.* »

Pour l'aluminium on trouvait une demi-période de 3 mn environ, ce qui signifie qu'au bout de 3 mn le nombre d'impulsions est réduit de moitié. La décroissance de l'aluminium était tout à fait analogue à la décroissance d'un quelconque élément radioactif naturel. L'hypothèse d'une impureté radioactive pouvait être écartée, car on ne voyait pas la raison pour laquelle cette impureté radioactive ne se manifesterait pas pour d'autres éléments légers. L'hypothèse d'une impureté étant écartée, il fallait encore voir si l'activité induite changeait de nature avec l'énergie des rayons α. Il était facile de diminuer cette énergie en interposant des écrans matériels qui réduisaient l'énergie des rayons α du polonium à 1 MeV seulement. La période observée restait indépendante de l'énergie des rayons α incidents ainsi que de l'intensité de ce rayonnement. Ce fait avait son importance, car il incitait à réaliser des expériences avec d'autres particules accélérées artificiellement et de faible énergie. En effet, on ne disposait pas encore à l'époque de toute la gamme d'énergies élevées d'aujourd'hui.

Du fait que le rayonnement émis agissait sur le compteur Geiger-Muller, on pouvait déduire que l'émission devait au signe près — comme nous l'avons vu — être apparentée au rayonnement β négatif de la radioactivité naturelle. Si l'analogie avec le rayonnement β était réellement profonde on devait s'attendre à ce que l'énergie de ces électrons soit répartie de façon continue et caractéristique. On sait que dans ce cas une partie variable de l'énergie de la transmutation est emportée par le neutrino, particule inobservable dans les conditions ordinaires.

Cette analogie avec le rayonnement β connu fut effectivement mise en évidence. Les expériences qu'Anderson effectua peu de temps après la découverte d'Irène et Frédéric Joliot sont particulièrement instructives. Les clichés de cet auteur, qui utilise la chambre Wilson pour détecter les électrons positifs émis par la cible, montrent un grand nombre de trajectoires de vitesse variable en accord avec les expériences de même nature d'Irène et Frédéric Joliot. La source d'oxyde de bore irradié auparavant par des deuterons, c'est-à-dire par des noyaux d'hydrogène de masse 2 accélérés sous 0,9 MeV donne lieu, cette fois-ci, à la réaction

$$^{10}_{5}\mathrm{B} + ^{2}_{1}\mathrm{H} = ^{11}_{6}\mathrm{C}^{*} + ^{1}_{0}n\,; \qquad ^{11}_{6}\mathrm{C}^{*} \rightarrow ^{11}_{5}\mathrm{B} + {}_{+}e \quad (+\ \text{temps}).$$

Mais revenons un instant aux expériences primitives d'Irène et Frédéric Joliot dans le cas du bore. Une cible contenant du bore est irradiée par des rayons α et l'on obtient l'émission de neutrons suivant l'équation de transmutation

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + ^{10}_{5}\mathrm{B} = ^{13}_{7}\mathrm{N}^{*} + ^{1}_{0}n.$$

Or, l'isotope $^{13}_{7}\mathrm{N}$ stable n'existe pas dans la nature. Si l'analogie avec l'émission β ordinaire était valable, $^{13}_{7}\mathrm{N}^{*}$ émettant des positrons devrait se transformer en $^{13}_{6}\mathrm{C}$ d'après l'équation

$$^{13}_{7}\mathrm{N}^{*} \rightarrow ^{13}_{6}\mathrm{C} + {}_{+}e \quad (+\ \text{temps}),$$

de même

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + ^{4}_{2}\mathrm{He} = ^{30}_{15}\mathrm{P}^{*} + ^{1}_{0}n$$

donne

$$^{30}_{15}\mathrm{P}^{*} \rightarrow ^{30}_{14}\mathrm{Si} + {}_{+}e \quad (+\ \text{temps}).$$

On sait que le nombre des neutrons contenus dans un isotope stable est presque toujours supérieur au nombre de protons; les isotopes créés par irradiation α se stabilisent donc en se débarrassant de l'excès de charge positive par émission d'un positron. Il fallait par conséquent admettre que l'affirmation d'Irène et Frédéric Joliot d'avoir créé de nouveaux éléments radioactifs correspondait bien à la réalité. Je pense que la plupart des physiciens se seraient arrêtés là, mais ici intervient la formation d'Irène et Frédéric Joliot, l'un sortant de l'École de Physique et de Chimie et l'autre ayant longtemps assisté Mme Pierre Curie dans ses travaux de Chimie des radioéléments naturels. Si le côté physicien de leur nature était satisfait, le côté chimiste réclamait des preuves plus tangibles.

Si le $^{13}_{7}\mathrm{N}$ est réellement présent dans la cible de bore, cette fois-ci il s'agit de l'azoture de bore, on doit pouvoir le séparer chimiquement. L'azoture de bore est donc décomposé par la soude à chaud et l'azote est libéré sous forme d'ammoniac à l'état gazeux. On peut recueillir ce gaz dans un tube aux parois minces, comme s'il s'agissait d'un gaz radioactif, tel le radon, et l'on constate que la plus grande partie de l'activité se trouve dans le tube mince. Ceci est bien conforme à l'hypothèse que l'atome actif est de l'azote formé dans le composé de bore irradié. Des expériences analogues permettaient de conclure que le radiophosphore, comme nous allons l'appeler dorénavant avec les Joliot, est bien formé après irradiation de l'aluminium par les rayons α. Nous entrons ainsi dans une nouvelle phase : la Chimie nucléaire.

Arrêtons-nous maintenant quelques instants pour nous rappeler le cadre humain du Laboratoire Curie en 1934.

Dans la figure ci-contre nous voyons Irène et Frédéric Joliot dans un laboratoire de Chimie.

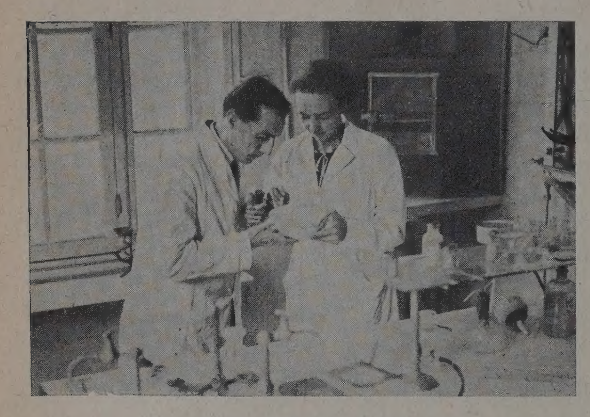


Fig. 1.

Mme Pierre Curie toujours passionnée et infatigable venait souvent au laboratoire en dépit de son mauvais état de santé. M. André Debierne était encore très actif. On le voyait souvent discutant avec Goldschmidt, Guillot et Mlle Perey. Parmi les chimistes remarquons encore : Haïssinsky, Zavizziano-Emmanuel, d'Agostino, Chamié et Galabert. Parmi les physiciens je vois : Arnoult, Fournier, Frilley, Grimberg, Grégoire, Lecoin, Kowarski, Savel, Surugue.

La figure la plus remarquable était le grand physicien Fernand Holweck, torturé sous l'occupation parce qu'il aimait tellement la liberté. Holweck était, comme vous le savez, un esprit très universel, précurseur dans plusieurs domaines. Je me rappelle le tableau noir au Laboratoire Curie, sur lequel était écrit à la craie que c'était là qu'en 1928, Holweck et Chevallier avaient réalisé pour la première fois la transmission d'une image par télévision. Pierre Chevallier devait également mourir pendant l'occupation.

A cette époque, Paul Langevin, Jean Perrin, Pierre Auger, Edmond Bauer, Henri Gondet et Francis Perrin venaient souvent au laboratoire, ainsi que Proca qui avait débuté comme expérimentateur dans ce même bâtiment. On voyait souvent Lacassagne venir travailler avec Holweck et Sonia Cotelle.

Beaucoup de nations d'Europe étaient représentées au laboratoire. Skobeltzine l'avait déjà quitté et Gentner venait d'y entrer. Il y avait :

Des Anglais, comme Marcus Francis; des Belges, comme Winant; des Italiens, comme de Benedetti; des Suisses, comme Preiswerk.

La Pologne était représentée par Pawlowski, Starkievitch, Zlotowski.

Le Portugal avait comme représentants Mme Marquès et A. da Silva qui remplacèrent Valadarès, lequel venait de regagner son pays.

Je me souviens également d'Alice Prebil qui venait de Yougoslavie, Graf, de Hongrie, et Jakimach de Tchécoslovaquie.

Revenons maintenant aux expériences d'Irène et Frédéric Joliot. Peu de temps après les expériences sur le bore, l'aluminium et le magnésium, Frisch poursuit les expériences avec le sodium et le phosphore. D'autres physiciens utilisant les protons et les deuterons dans le même but.

Une étape importante a été inaugurée comme vous savez par Fermi, qui utilisa des neutrons pour obtenir les réactions nécessaires à la production de la radioactivité artificielle. L'utilisation de ces projectiles neutres inaffectés par la barrière de potentiel électrique des noyaux permet d'atteindre les noyaux des éléments moyens et lourds et de créer des radioéléments β émetteurs de négatrons, comme le sont les éléments des séries radioactives naturelles. La capture des neutrons diminue en effet la charge positive spécifique du noyau. Au bout d'un temps plus ou moins long le noyau se stabilise en émettant une charge négative.

Si avant la découverte de la radioactivité artificielle les radioéléments naturels formaient une faible minorité par rapport aux isotopes stables, les rôles sont maintenant inversés : le nombre des radioéléments connus dépasse de loin le nombre des isotopes stables et l'on peut donc placer la découverte des radioéléments artificiels sur le même plan que l'œuvre d'Aston et Soddy.

Les deux séries de travaux ont contribué à déplacer les limites entre Chimie et Physique. Ces deux sciences tendent d'ailleurs à se fondre de plus en plus en une seule discipline par les méthodes de travail et les raisonnements de base. Je pense que le rôle de radioéléments dans l'enseignement de la Physique et surtout celui de la Chimie se fera progressivement sentir dans les années à venir, la nature des radiations émises et les périodes de décroissance servant de plus en plus à identifier une espèce chimique et ceci même dans un but d'enseignement.

Au début de ma conférence j'ai mentionné les vaines tentatives faites en vue de former les radioéléments lourds à l'aide de particules α. Cet échec s'explique par l'insuffisance de l'énergie des particules chargées utilisées dans les expériences. Le développement des cyclotrons, comme vous le savez, a, en effet, permis de dépasser le seuil de la barrière de potentiel des éléments moyens et lourds et nous connaissons aujourd'hui un bon nombre de radioéléments artificiels lourds.

Pour mesurer le chemin parcouru depuis les premières expériences de radioactivité artificielle

sur les éléments légers, je me permets de vous dire quelques mots des expériences sur les isotopes du polonium.

Je pense que j'aurais été étonné si en 1934 on m'avait dit qu'un jour nous serions capables de produire artificiellement ceux-là même des émetteurs α qui, comme le polonium, étaient la source indirecte de la radioactivité artificielle. A cette époque, on connaissait, en plus du ^{210}Po de période 140 jours, six émetteurs α de période plus courte. Ce nombre a triplé aujourd'hui. Nous pouvons voir sur la figure trois groupes récemment trouvés en collaboration avec M. Tyrén à Uppsala et que nous attribuons provisoirement à ^{199}Po, ^{198}Po et ^{197}Po (*fig.* 2). Nous avons utilisé le grand

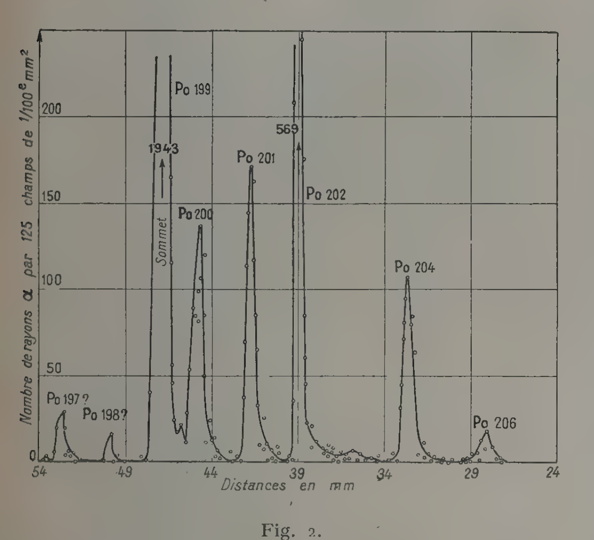


Fig. 2.

synchrocyclotron pour irradier du bismuth avec des protons de 170 MeV, puis nous avons employé une section du cyclotron pour analyser le rayonnement α des poloniums séparés auparavant du bismuth irradié.

Il n'est pas douteux qu'un bon nombre de radioéléments à vie très courte sera découvert dans un proche avenir, enrichissant le patrimoine scientifique, pour ne pas dire économique, de l'humanité. Si l'on pense que certains isotopes peuvent exister encore dans différents états isomériques, on conçoit toute la complexité qui peut en découler pour la Chimie et surtout pour la Spectroscopie nucléaire qui vient de franchir récemment une étape si importante avec les beaux travaux de Bohr-Mottelson.

Sur le premier tableau chronologique projeté sur l'écran (*voir* p. 744) j'ai également fait figurer l'incendie du Reichstag qui se place dans le temps entre la découverte du neutron et celle de la radioactivité artificielle. Jusqu'à cette date on pouvait en effet considérer le développement de la Physique, tout au moins dans notre siècle, comme peu influencé par l'histoire politique. C'est alors que commence l'exode de plusieurs physiciens, entre autres Einstein, suivi de Fermi, vers les pays anglo-saxons. La pile atomique, à la fois basée sur le potentiel industriel des États-Unis et l'apport intellectuel européen, verra le jour à Chicago.

La radioactivité deviendra une affaire d'État, ce qui n'est pas sans conséquences regrettables pour ceux-là même qui étaient les pionniers de cette branche de la Science.

Je voudrais pour finir résumer en quelques mots l'essentiel de mon exposé. La radioactivité artificielle quoique imprévue et quelque peu en dehors du développement de la recherche au moment même de sa découverte fut néanmoins déterminée par l'ensemble de nos connaissances antérieures et tributaires des techniques existantes au moment de sa découverte.

Elle s'encadre ainsi harmonieusement dans l'ensemble de nos connaissances sur la matière, puisqu'elle a permis de montrer que le phénomène que nous appelons radioactivité n'était pas une exception mais une propriété générale de la matière. Tous les éléments du tableau de Mendeleeff, sans exception, possèdent en effet au moins un isotope radioactif, mais par contre nous connaissons plusieurs éléments qui ne possèdent aucun isotope stable, comme par exemple le polonium. On pourrait à juste titre appeler la radioactivité provoquée ou artificielle : la radioactivité généralisée. En effet, la nouvelle radioactivité englobe et couronne l'œuvre de Becquerel, de Pierre et de Marie Curie.

Si l'on pense que beaucoup d'isotopes dits stables ont une probabilité d'évoluer, fût-elle infiniment faible, on conçoit toute la révolution qui s'est opérée dans notre conception de la matière. C'est l'instabilité et non la stabilité qui est la règle dans le monde des noyaux considérés jadis à l'abri de toute atteinte.

Le fait qu'un phénomène aussi général et répandu que la radioactivité artificielle ait pu échapper si longtemps à notre savoir nous enseigne d'être très vigilants dans l'observation des phénomènes naturels. A toute époque nous avons tendance à vouloir ériger une barrière aux confins de nos connaissances dans le désir peut-être de mieux approfondir et harmoniser notre savoir au-dedans de cette limitation.

Constatons qu'il suffit d'une seule déchirure subite dans les voiles qui entourent l'inconnu pour découvrir des horizons nouveaux et insoupçonnés.

C'est peut-être dans le souvenir de ces moments rares et courts que nous trouvons la récompense la plus belle et la plus pure de notre existence.

Manuscrit reçu le 15 janvier 1955.

II. — LA RADIOACTIVITÉ ARTIFICIELLE ET LA PHYSIQUE

Par O. R. FRISCH,
Professeur à l'Université de Cambridge, Angleterre.

La découverte dont l'anniversaire nous réunit ici vint au meilleur moment possible. Elle survint à peine plus d'un an après que les efforts combinés de physiciens allemands, français et anglais eurent conduit à la découverte du neutron. Le travail de Cockcroft et Walton en Angleterre, de Lawrence et de ses collaborateurs aux États-Unis, aboutissant à la construction du premier cyclotron, avaient donné aux physiciens nucléaires une nouvelle artillerie, d'une puissance de feu 1000 fois plus grande qu'auparavant; et pour alimenter cette artillerie, la découverte de l'eau lourde leur avait fourni un nouveau et puissant projectile, le deutéron.

Le monde de langue anglaise apprit la découverte de la radioactivité artificielle par une courte publication de Irène et Frédéric Joliot dans le numéro du 10 février 1934 de *Nature*. Peu de jours après, Lawrence montrait que — comme les Joliot l'avaient prédit — ses deutérons rapides pouvaient produire la radioactivité dans un grand nombre d'éléments, et dès lors, le nombre de nouveaux radioéléments augmenta à une vitesse toujours croissante. Leur identification fut d'abord assez difficile, mais à la fin de 1937, près de 200 substances actives différentes avaient été signalées, dont 70 environ pouvaient être considérées comme identifiées. Deux ans plus tard, ce nombre s'était élevé à 140. Je ne sais pas combien il y en a maintenant, mais ce doit être aux alentours de 700 et l'on en trouve encore de nouvelles.

Il n'est pas exagéré de dire que ce développement a donné une nouvelle dimension à la Physique nucléaire. Au XIXe siècle, les éléments chimiques formaient une série à une dimension, comme les perles d'un collier, arrangées par les chimistes pour former les mystérieuses circonvolutions du système périodique. Le premier cliché vous montre environ le tiers des éléments chimiques. L'abscisse représente le nombre atomique Z et l'ordonnée la grandeur $A—Z$, A étant la masse atomique. Vous voyez que les éléments s'arrangent suivant une courbe assez irrégulière. Je reviendrai sur ces irrégularités plus tard.

La découverte des isotopes (*fig.* 2) montra la présence d'une deuxième dimension; chaque atome n'était plus seulement caractérisé par sa nature chimique ou, en langage de physicien, par la charge électrique de son noyau, mais il avait acquis en

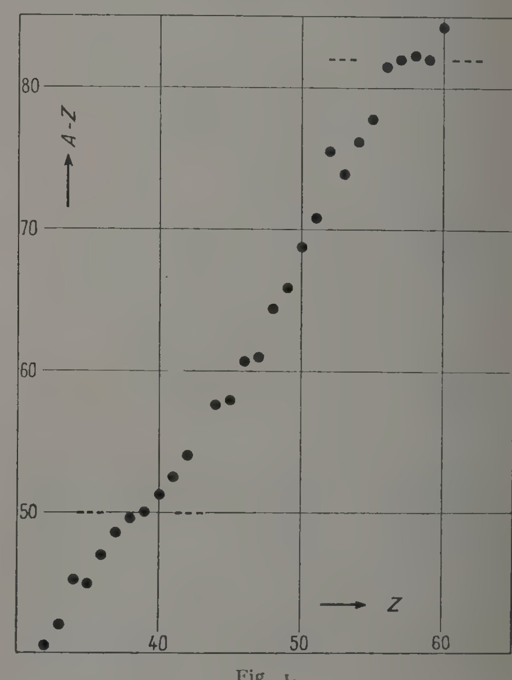


Fig. 1.

plus une certaine liberté dans le choix de sa masse. Il n'y avait pas beaucoup de choix, pourtant, et même aucun pour certains éléments. Par exemple, un atome de charge nucléaire 11, l'atome de sodium, ne pouvait avoir qu'une masse 23; il en allait de même pour l'aluminium, l'iode, l'or et bien d'autres. Par contre, dans certains éléments, par exemple le chlore, les atomes avaient deux masses possibles; on dit que ces éléments sont un mélange de deux

isotopes. D'autres éléments ont plus de deux isotopes, mais même dans l'étain, qui a dix isotopes, la masse des atomes peut varier seulement de quelques pour-cent. C'était comme si un village, ayant d'abord toutes ses maisons bâties sur une seule ligne, avait commencé à en construire quelques-unes un peu en dehors de la rue principale, mais la rue principale constituait encore presque tout le village.

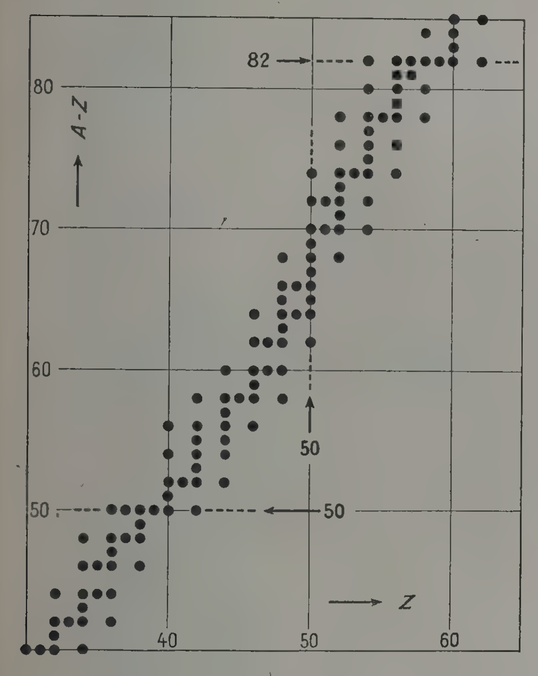


Fig. 2.

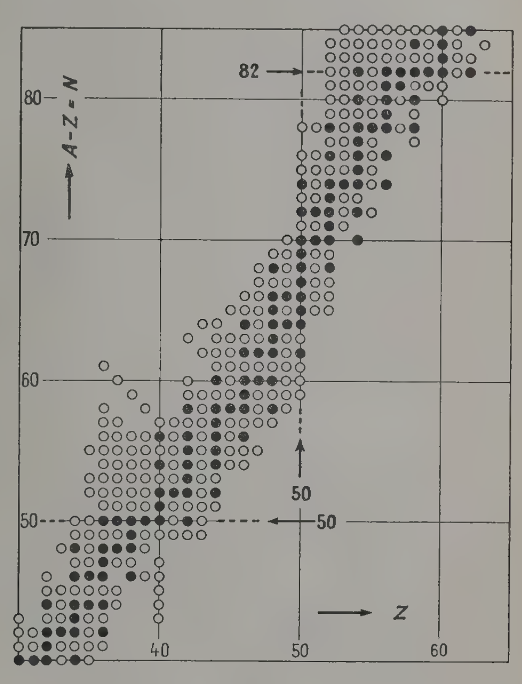


Fig. 3.

Mais regardez le village maintenant (*fig.* 3). Il y a des maisons partout. Et le fait même qu'elles sont instables, qu'elles correspondent à des isotopes radioactifs, montre la nature du terrain sur lequel elles sont bâties. C'est une large vallée dans laquelle seules les maisons qui sont bâties près du fond sont vraiment stables; les autres peuvent subsister un certain temps, mais seront un jour emportées par un glissement de terrain.

Ce langage imagé convient dans une certaine mesure, mais il ne nous dit pas ce qui arrive réellement lorsqu'un de ces atomes radioactifs émet un électron. On avait posé cette question bien des années auparavant, quand il était devenu clair que certains éléments radioactifs se transforment, en émettant une particule β, bientôt identifiée comme étant un électron négatif ordinaire. Ce fut Rutherford qui vit le premier que la radioactivité est une propriété non pas de l'atome comme un tout mais de sa partie centrale, le noyau atomique; il fallait donc supposer que le noyau contenait un certain nombre d'électrons comprimés dans ce volume nucléaire petit, qui est moins d'un millionième du volume de l'atome entier. Mais comme augmentait notre compréhension de la nature et du comportement des électrons, il devint de plus en plus difficile de maintenir cette idée. Développer ici les origines de ces difficultés nous entraînerait dans des questions trop techniques; mais croyez-moi quand je vous assure que ces difficultés étaient très sérieuses.

La découverte du neutron en 1932 supprima ces difficultés. Il ne fut plus nécessaire de supposer qu'un noyau de sodium se composait de 23 protons — ce qui rendait compte de sa masse — plus 12 électrons, qui permettaient de réduire sa charge à la valeur observée c'est-à-dire 11. On put au contraire considérer le noyau de sodium comme formé de 11 protons et 12 neutrons; les neutrons ne portent pas de charge électrique mais ont pratiquement la même masse que les protons. Ce modèle supprimait toutes les difficultés associées à la présence supposée d'électrons dans les noyaux.

Mais une nouvelle difficulté apparaissait : d'où venaient les particules β, ces électrons qu'on voyait sortir de certains noyaux radioactifs, comme le radium B ou l'actinium ? Et une ancienne diffi-

culté subsistait : pourquoi des noyaux de la même substance radioactive émettent-ils des électrons d'énergies différentes, correspondant en fait à une distribution continue d'énergie ?

Une réponse possible à ces questions fut proposée par Fermi en 1932. Il supposa qu'un noyau possédait la radioactivité β parce qu'il contenait une trop grande proportion de neutrons par rapport aux protons; et que le processus β était équivalent à la transformation d'un neutron en un proton, accompagnée par la création d'un électron. En fait, il supposait que, à chaque fois, deux particules étaient créées, un électron et un neutrino (cette idée est due à Pauli), et que l'énergie libérée dans le processus était partagée au hasard entre elles deux, mais que seul l'électron pouvait être observé par les physiciens. Ce processus, la transformation d'un neutron en trois particules, un proton, un électron et un neutrino, se produirait chaque fois que le nouveau noyau — contenant un neutron de moins et un proton de plus — serait moins riche en énergie que l'ancien; ou, en langage chimique, chaque fois que le processus serait exothermique.

C'était là une hypothèse extraordinaire : la transformation d'une particule en trois, dont l'une était inobservable; mais cela marchait. Fermi fut capable de rendre compte de tous les faits connus, en particulier de la distribution d'énergie — le spectre — des électrons et du fait que la transformation se produisait beaucoup plus vite dans les éléments où il y avait davantage d'énergie disponible pour cela. Et je pourrais ajouter que la théorie de Fermi, avec quelques raffinements, est encore considérée comme correcte et se trouve maintenant capable de rendre compte d'un beaucoup plus grand nombre de faits expérimentaux.

Ce fut, naturellement, l'étude de ces nouveaux noyaux artificiellement radioactifs qui fournit cette abondance de résultats. Avant 1934, on ne connaissait qu'une douzaine peut-être de noyaux radioactifs β, et c'étaient presque tous des noyaux lourds dont la forte charge électrique attirait l'électron sortant et modifiait son mouvement d'une façon qu'il était assez difficile de calculer. Plusieurs de ces cas ne correspondaient manifestement pas à la forme la plus simple de la théorie de Fermi, mais devaient être considérés comme des « transitions interdites », nécessitant l'usage d'approximations plus précises. Par exemple, le spectre du radium E, qu'on avait étudié très soigneusement avant 1934, est maintenant considéré comme une espèce assez exceptionnelle de spectre « interdit », et sa nature n'a été définitivement identifiée que dans les tout derniers mois.

Les tout premiers radioéléments produits par les Joliot présentaient un caractère nouveau et révolutionnaire; ils n'émettaient pas d'électrons, je veux dire pas d'électrons négatifs, mais des positrons, c'est-à-dire des électrons de charge positive, eux-mêmes découverts seulement quelques mois auparavant. Il fut donc nécessaire d'étendre la théorie de Fermi : on dut supposer que les transformations β pouvaient avoir lieu dans les deux directions : dans un noyau contenant trop de protons, un proton pouvait se transformer en un neutron et un positron, et, là encore, un neutrino. Cette extension avait des conséquences philosophiques importantes. Sans elle, on aurait pu croire que le neutron n'était pas une particule simple, mais composée : un ensemble d'un proton, d'un électron et d'un neutrino. Mais désormais la relation entre neutron et proton était devenue quasi symétrique : chacun pouvait se transformer dans l'autre, avec la création simultanée d'un électron (négatif ou positif) et d'un neutrino.

L'idée que des particules peuvent être créées était encore tout à fait nouvelle en 1934. C'était seulement peu de temps auparavant que la création de paires d'électrons — un électron et un positron — à partir des rayons γ, c'est-à-dire à partir de l'énergie électromagnétique, avait été observée pour la première fois. Actuellement cette idée nous paraît tout à fait naturelle et nous n'hésitons pas à supposer la création de mésons, d'hypérons, voire même de protons négatifs, pourvu que l'on dispose de l'énergie nécessaire. Mais cette idée, et celle de la transformation mutuelle des différentes particules fondamentales, fut admise beaucoup plus aisément grâce à la découverte de l'émission de positrons, au lieu d'électrons, par certains noyaux radioactifs.

Comme un nombre de plus en plus grand de ces nouveaux noyaux instables furent découverts et identifiés vers 1935, la théorie de Fermi put être mise à l'épreuve de façon plus détaillée. Pendant un moment, elle ne parut pas rendre compte correctement des faits; Konopinski et Uhlenbeck proposèrent une variante qui semblait donner un meilleur accord, quoique par ailleurs elle fut beaucoup moins satisfaisante. Les théoriciens ne l'aimaient pas et finalement on s'aperçut que c'étaient les théoriciens qui avaient raison : c'étaient les premières expériences qui étaient fausses. La mesure du spectre d'énergie des particules β avec une précision suffisante est un travail difficile et il fallut plusieurs années avant que la technique soit assez au point pour donner des résultats corrects. En fait, le perfectionnement continue encore maintenant et les physiciens suédois, avec leur habileté traditionnelle dans les mesures de précision, jouent un rôle important dans ce domaine.

La situation présente en ce qui concerne la théorie de la désintégration β est quelque peu compliquée et je ne dirai que quelques mots là-dessus. Fermi avait dû faire un choix spécial du formalisme mathématique à employer dans sa théorie. Mais on s'aperçut plus tard que son choix n'était que l'un des cinq choix possibles, tous également satisfaisants pour le théoricien. On peut dire qu'un noyau a la possibilité, en principe, d'émettre un électron et un neutrino

de cinq manières différentes; un peu de la même façon, une antenne radio peut rayonner soit par son moment dipolaire électrique, soit par son moment dipolaire magnétique, suivant sa forme. Mais dans le cas d'une antenne nous savons calculer les contributions de ces deux modes; tandis que nous ne le pouvons pas pour le noyau. Dans le cas d'une antenne, il ne serait pas difficile de mesurer les deux modes expérimentalement, en étudiant la polarisation des ondes émises. Mais dans le cas d'un noyau le neutrino ne se laisse pas observer et l'électron ne nous fournit qu'une information partielle sur les cinq modes, les « termes de couplage » dans le langage des théoriciens.

Il est cependant possible d'obtenir des renseignements sur ce que fait le neutrino, par l'étude du recul du noyau : le recul n'est pas dû seulement à l'émission de l'électron mais il résulte aussi de celle du neutrino, inobservable par d'autres effets. Peu après la théorie de Fermi, on fit des tentatives pour observer et mesurer le recul β; mais, avec les noyaux lourds radioactifs β que l'on connaissait alors, l'énergie de recul était très petite et les expériences ne réussirent pas. Lorsque, après 1934, on disposa d'un grand nombre de noyaux légers radioactifs β, plusieurs laboratoires signalèrent des mesures de recul. Tout d'abord, les résultats ne furent pas très convaincants; mais ils montrèrent — et cela de plus en plus clairement — qu'en général le noyau ne recule pas dans la direction opposée à celle de l'électron émis, ou avec la vitesse correspondant à l'émission du seul électron. C'était là une preuve indépendante de l'existence du neutrino. Et, qui plus est, il y avait là un moyen de détecter une corrélation entre l'électron et le neutrino : on pouvait voir, par exemple, s'ils tendaient à partir dans la même direction ou dans la direction opposée, ou encore s'ils s'en allaient l'un et l'autre au hasard. Cette étude se poursuit actuellement dans de nombreux endroits (aussi chez nous à Cambridge) et commence à donner des résultats importants.

Élucider la nature de la désintégration β est, à mon avis, l'un des problèmes les plus fondamentaux et les plus importants de la Physique actuelle. C'est un phénomène qui se suffit à lui-même, indépendant des forces électriques qui gouvernent l'interaction entre atomes et molécules, indépendant aussi de ces forces qui assurent la cohésion du noyau atomique. Assurément certaines relations numériques nous orientent vers un lien possible avec les forces de gravitation; Fermi a suggéré il y a longtemps, peut-être en plaisantant à demi, que le neutrino pourrait être un demi-graviton. Peut-être est-ce là qu'il faut chercher le trait d'union entre les trois grands royaumes de la gravitation, de l'électricité et des forces nucléaires. Mais à présent ceci n'est que pure spéculation; nous aurons à faire beaucoup plus d'expériences avec les noyaux radioactifs β pour apprendre les lois exactes du phénomène; alors, nous aurons tout au moins une assise solide pour nous lancer dans le grand pas suivant.

Retournons maintenant à notre village qui pendant les vingt dernières années s'est étendu le long des pentes de la vallée au fond de laquelle les vieilles maisons restent encore debout. Ce développement nous a appris beaucoup de choses sur le terrain. Tout d'abord, nous savions seulement que la vallée était légèrement incurvée avec quelques légers ressauts. La découverte des isotopes stables montra que ces ressauts s'accompagnaient d'élargissements de la vallée. A propos, l'expression $A—Z$ qui est portée en ordonnée n'est autre que le nombre de neutrons, si bien que notre graphique représente simplement le nombre de neutrons en fonction du nombre de protons. Mais nous étions encore dans la situation d'un explorateur lorsqu'un plafond de nuages cache les collines à sa vue.

En 1934, les nuages commencèrent à se dissiper et les collines devinrent progressivement visibles. On n'en vit d'abord qu'une silhouette indécise; mais bientôt il fut possible, pour un nombre appréciable de ces noyaux instables, de dire combien d'énergie chacun d'eux libère lorsqu'il rajuste ses proportions de neutrons et de protons, autrement dit lorsqu'il se déplace vers une position plus stable, plus près du fond de la vallée. Pour obtenir ce résultat, il fallait étudier chacun de ces noyaux en grand détail. Il était nécessaire de mesurer la distribution d'énergie des électrons émis, afin de trouver le maximum du spectre, là où l'électron emporte toute l'énergie sans en laisser au neutrino. En outre, il fallait rechercher les rayons γ qui pouvaient encore libérer de l'énergie avant que le nouveau noyau s'installe finalement dans son état stable. Alors seulement on pouvait placer le nouveau noyau sur la carte avec certitude; le nombre de neutrons et de protons qu'il contenait fixait sa position, et l'énergie qu'il possédait déterminait son altitude. L'image du village dans sa vallée n'est pas simplement une analogie familière, mais une représentation très correcte de la carte que le physicien nucléaire dresse afin de représenter les relations d'énergie entre les différents noyaux. En fait, l'étude des processus β n'est pas elle-même suffisante pour nous donner toute la carte, parce qu'elle ne nous fournit que des écarts d'énergie entre des noyaux de mêmes poids atomiques, des « isobares »; ces renseignements doivent être complétés par d'autres techniques.

Les relevés topographiques se poursuivent et je pense qu'un ou deux nouveaux points en moyenne, sont fixés chaque semaine sur la carte. Mais depuis déjà plusieurs années, il est devenu clair que les irrégularités de la vallée que j'ai mentionnées, les ressauts et les élargissements brusques, sont dus à quelque chose comme des failles qui traversent la vallée; lorsque vous franchissez une telle faille, le

terrain s'abaisse soudain, comme lorsque vous franchissez un escarpement. Les failles (*fig.* 2 et 3) courent verticalement ou horizontalement sur notre carte; elles correspondent donc à des nombres fixes de neutrons ou de protons; le long de ces lignes la cassure permet de construire des maisons stables, je veux dire des noyaux stables, plus loin du fond de la vallée. Une telle faille se produit par exemple pour 50 protons et explique pourquoi cet élément, l'étain, a de si nombreux isotopes stables. De même, la ligne sur laquelle se trouvent les noyaux qui possèdent 50 neutrons, contient aussi un nombre inhabituel de noyaux stables (qui, bien sûr, appartiennent à des éléments différents). Puis-je vous rappeler à nouveau que l'existence de ces failles n'est pas simplement basée sur l'arrangement des isotopes stables, mais sur leurs écarts d'énergie. Elles affectent aussi l'abondance de chaque isotope et par suite les masses atomiques. Par exemple, dans le cas du baryum, l'isotope le plus lourd n'est pas — comme d'habitude — le plus *rare* mais le plus abondant; c'est par l'intermédiaire de ce mécanisme que la faille à 82 neutrons apparaît si clairement dans le graphique des masses atomiques (*fig.* 1).

Ces traits de la disposition des noyaux stables avaient été notés il y a longtemps par Guggenheimer et par Elsasser en 1934. Mais l'heure n'était pas encore venue, et, en particulier, on manquait de preuves solides. Les théoriciens ne voyaient aucune bonne raison pour que ces nombres particuliers, 50, 82, 126 et plusieurs autres, plus petits, eussent une importance particulière et parlaient avec mépris de « nombres magiques ». Mais après la guerre les renseignements s'accumulèrent rapidement, en grande partie grâce à l'étude des noyaux instables. La venue des piles atomiques permettait d'en fabriquer davantage et cela en plus grande quantité, ce qui attira beaucoup de chercheurs dans ce domaine. Il devint bientôt clair que ces « nombres magiques » étaient vraiment magiques, qu'ils avaient une signification profonde; mais ils nous déconcertaient encore, parce que le modèle du noyau atomique généralement admis, le modèle de la goutte liquide, conduisait à penser que toutes les propriétés nucléaires variaient de façon régulière lorsque croît le nombre de protons et de neutrons.

Le nouveau modèle naquit durant l'été 1950 et il y eut plusieurs coïncidences surprenantes; il fut décrit, en termes très semblables, dans deux articles indépendants, parus dans deux numéros successifs de la *Physical Review*; l'un des articles était dû à trois allemands, Haxel, Jensen et Suess, l'autre à Mme Maria Goeppert-Mayer, vivant aux États-Unis, mais aussi d'origine allemande; et j'ai appris depuis que M. Jensen et Mme Mayer avaient leurs anniversaires le même jour : voilà sûrement qui peut servir la propagande des astrologues !

Comme tous les modèles, ce modèle dit « des couches » ou « modèle des particules indépendantes » offrait seulement une description approximative du noyau; mais il a réussi remarquablement. Il ne fit pas tout à fait ce que le modèle de Niels Bohr de l'atome d'hydrogène avait fait pour la théorie atomique en 1913; car les lois fondamentales vers lesquelles tendait Bohr, les lois de la théorie des quanta, étaient bien établies en 1950. Mais le modèle expliquait un grand nombre de faits et — ce qui est même plus important — il servait de guide en vue d'expériences nouvelles. Dans les quatre années qui se sont écoulées depuis, la Physique nucléaire, qui n'était qu'une science presque entièrement descriptive (comme la botanique) s'est changée en un ensemble de faits organisés. Certains de ces faits ne sont pas en accord avec le modèle des couches, qui a lui-même subi depuis des raffinements divers; mais le plus grand nombre fournit un bon accord.

En particulier on a découvert que le modèle des couches expliquait de nombreux états excités des noyaux. On peut exciter un noyau par le choc d'une particule chargée rapide venant d'un accélérateur (machine à haute tension ou cyclotron par exemple); et la capture d'un neutron (venant, disons, d'une pile) conduit à un noyau très excité qui perdra son énergie par étapes, avant de retomber dans l'état fondamental.

Mais le matériau de loin le plus adapté et le plus abondant pour l'étude des états excités est précisément constitué par ces noyaux radioactifs β dont nous célébrons la découverte aujourd'hui. Dans quelques-uns d'entre eux seulement, la transformation conduit directement à l'état fondamental; dans la plupart des cas nous nous trouvons en présence de plusieurs états excités du noyau; les uns atteints directement sont le résultat direct de la désintégration β, les autres s'obtiennent après une perte d'énergie par rayonnement γ ou par émission d'un électron rapide provenant de la périphérie de l'atome (ce qu'on appelle la conversion interne). Des techniques expérimentales très puissantes sont nécessaires, dans bien des cas, pour démêler cette complexité; et jusqu'à une époque récente les résultats n'étaient que des chiffres qu'on publiait pour le cas où quelqu'un voudrait les utiliser comme base d'une autre expérience. Mais maintenant le résultat d'une telle mesure est souvent prédit par le modèle des couches, au moins grossièrement; et les écarts entre les prévisions et l'expérience servent à préciser les paramètres qui entrent dans le calcul des propriétés nucléaires et qui sont encore imparfaitement connus.

Ceci me conduit à la question que beaucoup d'entre vous, sans doute, aimeraient me poser ; en quoi tout cela nous aide-t-il à saisir le problème fondamental de la Physique nucléaire, c'est-à-dire la nature des forces qui assurent la cohésion du noyau ? Ici assurément la plus grande partie de nos

connaissances présentes vient d'expériences d'une autre sorte, dans lesquelles l'interaction de deux particules nucléaires simples est étudiée, par exemple deux protons ou un proton et un neutron. Ici, comme dans l'étude du deutéron (le seul noyau composé de deux particules seulement), nous pouvons observer les effets de la force entre deux nucléons, sans l'effet perturbateur d'autres nucléons, comme dans les noyaux plus lourds. Mais, justement pour cette raison, ces expériences ne nous disent pas tout. Elles ne nous disent pas comment l'interaction entre deux particules est influencée par la présence d'une troisième; et il semble certain que les forces entre deux nucléons ne sont pas additives comme les forces électriques, par exemple. A nouveau, le modèle des couches nous dit qu'il y a un fort couplage spin-orbite, c'est-à-dire une force importante qui tend à aligner le spin du nucléon avec son moment cinétique; mais l'origine de cette force n'est pas connue et les expériences utilisant des nucléons isolés ou des noyaux très légers, ne nous sont d'aucun secours pour résoudre ce problème.

Je vous ai montré comment la radioactivité artificielle nous a grandement aidés dans deux problèmes importants : les désintégrations β et les forces nucléaires. Mais en outre, ces corps radioactifs ont beaucoup d'autres usages pour le physicien. Ils servent de sources d'électrons et de positrons chaque fois que nous souhaitons étudier le comportement de ces particules, et de sources de nombreux rayons γ d'énergie bien définie. Aujourd'hui que de nombreux radioisotopes peuvent être produits abondamment grâce aux piles atomiques, ces radiations ont trouvé des usages industriels. La radiographie par les rayons γ du radiocobalt sert à examiner les soudures dans les bouilleurs ou dans les réservoirs; on fait passer les cigarettes au cours de leur fabrication, à travers un faisceau de rayons β pour vérifier qu'elles contiennent la bonne quantité de tabac. Des objets placés à l'intérieur de pipe-lines ou d'enceintes métalliques sont marqués par une source de rayons γ qui permet de les localiser de l'extérieur grâce à un compteur. Un usage très intéressant, sans doute, est celui des isotopes radioactifs comme traceurs. Par exemple, dans un moteur de voiture, le fer qui est enlevé par usure d'un segment de piston pendant la marche peut être identifié si le segment a subi une irradiation de neutrons dans une pile; les traces de fer radioactif provenant du segment se trouvent dans l'huile de lubrification après l'essai et leur abondance sera mesurée grâce à un compteur. On peut attaquer les problèmes de corrosion d'une manière analogue. Mais cela touche à la Chimie et je ne voudrais pas empiéter sur le sujet de l'orateur suivant.

Malgré tout, ce sont là de petites choses. L'important, c'est que la découverte de la radioactivité a donné au physicien nucléaire un nouveau et vaste territoire à explorer, un territoire qui a fourni une riche moisson de connaissances fondamentales. C'est pour cela qu'aujourd'hui nous rendons hommage à ces deux grands savants, Irène et Frédéric Joliot-Curie.

Manuscrit reçu le 15 janvier 1955.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, OCTOBRE 1955, PAGE 753.

III. — LA RADIOACTIVITÉ ARTIFICIELLE ET LA CHIMIE

Par le Professeur F. A. PANETH,
Directeur de l'Institut Max-Planck de Chimie, Mayence.

M. le Président, Mesdames, Messieurs.

Je désire exprimer à la Société Française de Physique ma reconnaissance pour l'invitation qu'elle m'a adressée de venir ici pour rendre hommage à Mme et M. Joliot-Curie à cette occasion solennelle. Je remercie en particulier le Président de la Société, le Professeur Kastler pour ses paroles si aimables et pour s'être chargé de la traduction de mon exposé.

Nous sommes réunis pour célébrer la découverte faite il y a 20 ans de la radioactivité artificielle. Nous le ferons en considérant son importance actuelle.

Dans l'histoire des sciences, on trouvera difficilement une découverte semblable qui dans un bref intervalle de 20 ans ait exercé une influence aussi profonde sur les divers domaines de l'activité humaine. Rappelons-nous par exemple qu'une des

découvertes les plus célèbres et les plus lourdes de conséquences du XIXe siècle, l'observation de l'induction électromagnétique par Faraday en 1831 n'a exercé pendant 40 ans qu'une influence limitée aux laboratoires, que ce n'est qu'après cet intervalle que les premières machines dynamoélectriques sont apparues et que même plus tard le développement industriel s'est fait lentement.

La cause du développement rapide, explosif, de la radioactivité artificielle et de ses applications réside en partie dans le fait que le nombre de scientifiques et de techniciens en 1934 dépassait de beaucoup celui existant 100 ans auparavant. De nos jours toute évolution liée à la vie culturelle est plus rapide, mais dans le cas de la radioactivité artificielle une autre circonstance importante s'ajoute: elle constitue dans son essence le prolongement organique, bien que considérablement élargi, de la radioactivité naturelle. Celle-ci, au moment de la nouvelle découverte, occupait déjà une place prépondérante dans l'ensemble des sciences. On peut dire que toutes les directions de recherches qui utilisaient les radioéléments naturels reçurent une nouvelle impulsion et un développement considérable. Citons quelques exemples :

La radioactivité naturelle nous avait fait dno de six nouveaux éléments chimiques; à la radioactivité artificielle nous devons la connaissance de dix éléments nouveaux. La radioactivité classique, jointe à la spectroscopie de masse, nous avait permis de mettre en évidence les isotopes d'un même élément; la production artificielle d'isotopes nouveaux a multiplié le nombre d'isotopes connus. Avant la découverte de la radioactivité artificielle nous disposions déjà de quelques radioéléments comme traceurs isotopiques, mais leur nombre très restreint a retardé la généralisation de l'emploi des traceurs; aujourd'hui, la plupart des éléments du système périodique peuvent être suivis dans leurs réactions à l'aide de la méthode des traceurs radioactifs.

Mais si dans beaucoup de cas les travaux sur les éléments radioactifs artificiels n'ont été que le développement méthodique de travaux antérieurs, nous ne devons pas oublier que ces recherches nous ont ouvert l'accès d'un domaine entièrement nouveau : l'utilisation de l'énergie atomique. Les rapports qui lient cette découverte fondamentale aux études sur la radioactivité artificielle sont bien connus. L'irradiation de l'uranium avec des neutrons a fourni une longue série de nuclides nouveaux radioactifs dont il était malaisé de déchiffrer la nature chimique. La lumière se fit au début de l'année 1939 quand Hahn et Strassmann prouvèrent qu'une partie au moins des nouveaux nuclides étaient des isotopes des éléments du milieu du tableau périodique. A la suite de cette découverte on observa qu'en cours de cette fission d'uranium plusieurs neutrons étaient libérés, et ainsi apparut pour la première fois la possibilité de déclencher une réaction en chaîne et de libérer l'énergie atomique.

Le caractère nouveau et révolutionnaire de cette révélation apparaît clairement lorsqu'on se rappelle que Lord Rutherford resta jusqu'à sa mort persuadé qu'une utilisation pratique de l'énergie atomique était exclue. La fission de l'uranium fut découverte un peu plus d'un an après sa mort, et nous savons tous avec quelle rapidité elle a conduit à la réalisation de la bombe atomique. Mais nous savons aussi que la recherche pacifique a reçu une impulsion nouvelle par la possibilité de créer des isotopes fortement radioactifs d'un grand nombre d'éléments et par la perspective d'une utilisation industrielle de l'énergie atomique. Il est évident que c'est la découverte fondamentale de la radioactivité artificielle qui a été à l'origine de cet ensemble d'acquisitions nouvelles.

Comme nous avons vu que très souvent les applications scientifiques des radioéléments artificiels sont le prolongement et l'extension des méthodes utilisant les radioéléments naturels, dans le domaine de la Chimie il ne serait pas raisonnable de séparer par une cloison étanche les radioactivités naturelles et artificielles; il serait de même illogique de distinguer l'emploi des isotopes radioactifs de celui des isotopes inactifs. Mais il est judicieux, dans un exposé consacré à la radioactivité artificielle de choisir les exemples d'application dans son domaine et de montrer ainsi l'importance des recherches de radioactivité en Chimie.

La contribution la plus importante et la plus surprenante de la radioactivité artificielle à nos connaissances chimiques est le complément et l'extension du système périodique des éléments. Par complément j'entends le fait que les dernières lacunes entre les éléments hydrogène et uranium ont été remplis, par extension le fait de la découverte des éléments transuraniens.

La possibilité de produire artificiellement des atomes et de créer ainsi des variétés nouvelles qui n'existent pas sur terre, ou qui n'existent qu'en quantité infime, apparut déjà lorsque Rutherford démolit des atomes à l'aide des rayons α. Dans la première réaction qu'il observait, il concluait à la transformation du noyau d'azote en noyau d'un isotope rare, ^{17}O de l'oxygène. C'était une hypothèse vraisemblable, mais la preuve expérimentale par voie chimique était impossible à cause du petit nombre de transmutations provoquées. Les circonstances devinrent tout autres lorsque, après la découverte de la radioactivité artificielle, les transmutations conduisirent à des isotopes radioactifs. Du coup les méthodes classiques de la radiochimie élaborées par Pierre et Marie Curie purent être appliquées : détermination des caractères chimiques de produits en quantité infime grâce à l'observation de l'intensité radioactive des fractions séparées par les techniques chimiques usuelles.

Quels étaient les éléments nouveaux qu'on pouvait espérer découvrir et caractériser ainsi ? Lorsque, en 1914, Moseley, grâce à leurs spectres de rayons X, fixa les nombres atomiques des éléments, il devenait certain que six éléments manquaient encore entre l'hydrogène et l'uranium. Après les découvertes successives du hafnium, du rhénium et du francium, seules les cases nos 43, 61 et 85 restaient inoccupées.

Le premier succès dans la production d'un élément artificiel nouveau fut obtenu en 1939 : En bombardant l'élément 42, le molybdène, avec des deutons, l'on réussit à fabriquer l'élément 43. Des revendications antérieures concernant la découverte de cet élément avec la dénomination « masurium » ne purent être maintenues. Nous pensons que le droit de baptiser un élément appartient à celui qui met en évidence pour la première fois et sans contestation possible, l'existence d'un isotope de cet élément. Dans le cas de l'élément 43 ce droit revient à Segrè et à ses collaborateurs; il a proposé le nom de « technetium » qui a été adopté par décision internationale. Quelques années plus tard Segrè et ses collaborateurs ont préparé artificiellement l'élément 85 et ont proposé de l'appeler « astate ». Enfin, pendant la dernière guerre Glendenin, Marinsky et d'autres collaborateurs de Coryell, ont caractérisé parmi les produits de fission de l'uranium, extraits de la pile atomique, l'élément 61 qui a été appelé « promethium ».

La preuve de l'existence ou de la non-existence d'un élément dans la nature dépendra toujours essentiellement de la sensibilité de nos méthodes de détection. En relation avec cette question je voudrais mentionner une étude récente qui rend très probable l'existence sous forme de faibles traces, de l'élément technetium dans la nature. Vous ne m'en voudrez pas, si au lieu de citer des exemples classiques mentionnés dans les traités, je fais allusion à quelques études récentes faites dans notre Institut de Mayence. Je pense que cela vous intéresse davantage que des travaux que vous connaissez déjà.

Un membre de notre laboratoire, le Docteur Herr, en étudiant l'élément rhénium, dont il sera

$_{44}$Ru					94 57m	95 1,6 h β^+ γ	96 5,7 %	97 2,8 d k e^- γ	98 2,2 %	99 12,8 %	100 12,7 %	101 17 %	102 31,4 %	103 42 d − γ	104 18,3 %	105 4,5 h − γ	106 1,0 a −	107 4 m −
$_{43}$Tc			92 4,3m + K γ	93 2,7 h + K γ	94 52 m + K γ	95: 62d +K I.T. γ / 20h K γ	96: 51s I.T. γ / 4,2d K γ	97: 92d f T̄ / 10^3a	98	99: 6,0h I.T. e^- γ / 2,2 10^5a	100 16 s −	101 13,2m − γ	102 < 25 s − γ	103	104	105 15 m −	106	107 < 1,5m −
$_{42}$Mo	90	91: 15m / 75s γ	92 15,9	93: 7h I.T. / >2a	94 9,1	95 15,7 %	96 16,5 %	97 9,5 %	98 23,8 %	99 67 h − γ	100 9,6 %	101 14 m − γ	102 12 m −	103	104	105 5 m −		

Fig. 1.

question plus loin, s'est demandé si, étant donné la ressemblance chimique entre le rhénium et le technetium, ce dernier élément ne pouvait pas être détecté dans les minéraux particulièrement riches en rhénium. D'une importante quantité de blende de molybdène riche en rhénium, il a extrait plus de 1 g de rhénium. Après avoir appliqué à cet échantillon les procédés d'extraction du technetium il a isolé sur 1 mg de cuivre la fraction pratiquement impondérable devant contenir le technetium s'il en existait. Cet échantillon de cuivre a été soumis dans la pile de Harwell au rayonnement des neutrons et la radioactivité ainsi induite a été analysée après de nouvelles opérations de séparation et de purification.

La figure 1 vous montre que le technetium possède un grand nombre d'isotopes, dont l'un, de masse atomique 99, est caractérisé par une durée de vie de 6 h. Si nous arrivons à mettre en évidence une telle durée de vie dans l'échantillon de cuivre irradié, il est très probable qu'il provient d'un isotope 98 du technetium encore inconnu qui a capté un neutron. Mais il nous faut être sûr que l'échantillon ne contient plus de molybdène car autrement l'isotope 98 du molybdène peut, par formation de molybdène 99 d'une durée de vie de 67 h, donner naissance également à du technetium 99. Bien que toutes les règles assurant l'élimination complète du molybdène aient été suivies, on constata, après irradiation par les neutrons, l'apparition d'une activité ayant une durée de vie de 6 h comme vous pouvez le voir sur la figure 2. Lorsque le rayonnement n'est pas filtré, la décroissance de l'activité n'est pas logarithmique, et l'on observe après environ 120 h l'activité du rhénium 186. Donc il n'a pas été possible d'éliminer complètement le rhénium qui est caractérisé par une grande section efficace à l'égard des neutrons. La quantité qui en subsiste peut être évaluée à 10^{-9} g. Mais lorsque, après exposition aux neutrons, on supprime le rayonnement mou par un écran de plomb, on observe une activité immédiate d'une durée de vie de 6 h, et il est très probable que cette activité doit être attribuée à du technetium sous forme de trace impondérable. Nous devons en conclure que probablement de très petites quantités de technetium, que seules les méthodes d'activation artificielle permettent de déceler, existent dans la nature.

Plus impressionnant encore que le remplissage des lacunes du système périodique sont les travaux qui ont permis la création d'éléments transuraniens. Le premier succès dans ce sens a été obtenu en 1940 par McMillan et Abelson qui ont fabriqué l'élément 93 qui fait suite à l'uranium. Puis, Seaborg et les membres de son équipe ont travaillé dans ce domaine et ont avancé de succès en succès en préparant des éléments nouveaux de numéros atomiques de plus en plus élevés. Les derniers travaux de son laboratoire et du Argonne laboratoire de l'Université de Chicago nous donnent déjà des précisions sur les éléments 99 et 100. Au début, tous ces éléments étaient obtenus en quantités si faibles que seules les

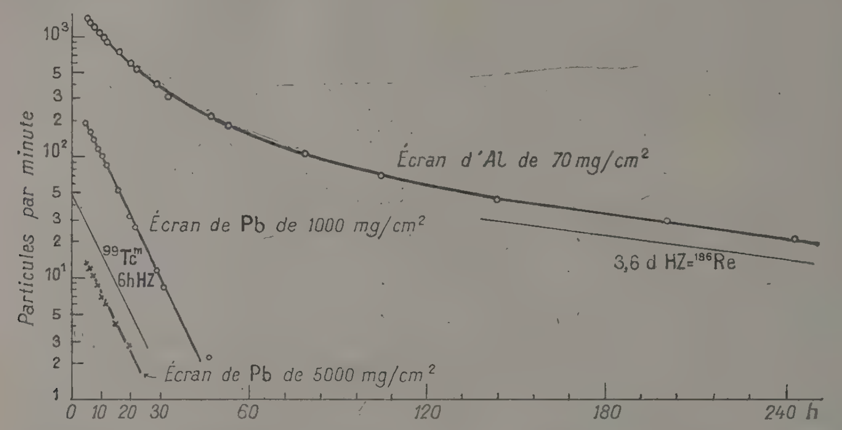


Fig. 2. — Décroissance d'un échantillon d'élément 43 extrait d'un minerai de molybdène, et exposé anx neutrons.

PÉRIODE	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	0
1	1 H 1,000	GROUPE																2 He 4,003
2	3 Li 6,940	4 Be 9,02											5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00	10 Ne 20,103
3	11 Na 22,997	12 Mg 24,32											13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457	18 A 39,944
4	19 K 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,95	27 Co 58,94	28 Ni 58,69	29 Cu 63,57	30 Zn 65,36	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916	36 Kr 83,7
5	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,92	54 Xe 131,3
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La 138,92 / 58-71	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,83	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac / 90-98 X															

Voir série des lantanides
" " " actinides

Éléments de transition — Éléments semi-métalliques

Série															
des lantanides	57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 159,2	66 Dy 162,46	67 Ho 163,5	68 Er 167,2	69 Tm 169,4	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99
des actinides	89 Ac	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 236,07	93 Np 237	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Ct	99 —	100 —			

Fig. 3.

méthodes de la radiochimie permettaient de déceler et de déterminer leurs caractères chimiques.

La question à l'ordre du jour est celle de la présentation actuelle du tableau périodique complet des éléments. Depuis plusieurs années Seaborg met l'accent sur la ressemblance des éléments au-delà de l'actinium avec le groupe des terres rares ou « lanthanides ». Il les appelle des « actinides » et il propose de les placer, comme les « lanthanides » en dehors du tableau périodique, en faisant correspondre à chaque membre de la famille des lanthanides un homologue supérieur dans la famille des actinides. Cette manière de voir recommandée par Seaborg dès 1947 a été adoptée par des chimistes du monde entier.

La figure 3 vous en donne l'illustration : il pré-

sente le système périodique tel qu'il est proposé dans la dernière édition (1954) de l'excellent traité de Chimie minérale italien de Bruni. Les collaborateurs de cette édition moderne sont dans la logique en traitant le thorium et l'uranium parmi les éléments du troisième groupe du tableau périodique aussi dans le texte de leur livre. Mais en faisant cà ils ne faciliteront guère à leurs élèves la compréhension du caractère chimique de ces deux éléments, car cette exclusion des premiers membres du groupe des « actinides » du tableau périodique se heurte à des objections de poids; je suis sûr que je n'ai pas à approfondir ici les arguments contre la classification de Seaborg, car personne d'autre n'a autant insisté pour les rendre conscients aux chimistes que le Docteur Haïssinsky à Paris. Je voudrais dire simplement que je suis d'accord avec lui. Personne ne met en doute les résultats de Seaborg en ce qui concerne les propriétés des éléments nouvellement découverts : plus nous avançons vers les nombres atomiques croissants au-delà de l'uranium plus la ressemblance de ces éléments entre eux et avec le groupe des lanthanides devient étroite. Cette parenté se révèle dans la trivalence de plus en plus nette de ces éléments. En outre, en complétant les études chimiques par des mesures spectroscopiques et magnétiques des chercheurs américains ont montré que les électrons des termes élevés du groupe des actinides sont arrangés de la même façon que si le remplissage d'une sous-couche interne, analogue à celle des lanthanides, débutait avec l'actinium. Mais tout ce que nous pouvons en conclure est que ces transuraniens se comportent *comme si* ce remplissage commençait avec l'actinium; le comportement chimique du thorium, du protactinium et de l'uranium montre qu'en

PÉRIODE	GROUPE 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I																	1 H 1,008	2 He 4,003
II	3 Li 6,940	4 Be 9,02											5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00	10 Ne 20,183
III	11 Na 22,997	12 Mg 24,32											13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,066	17 Cl 35,457	18 A 39,944
IV	19 K 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69	29 Cu 63,54	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916	36 Kr 83,7
V	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc 99	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,92	54 Xe 131,3
VI	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57-71 ×	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po 210	85 At 211	86 Rn 222
VII	87 Fr 223	88 Ra 226,05	89 Ac 227	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np 237	94 Pu 239	95 Am 241	96 Cm 242	97 Bk 243	98 Cf 244	99 253	100 254				

× TERRES RARES

VI 57-71														
57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm 147	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 159,2	66 Dy 162,46	67 Ho 164,90	68 Er 167,2	69 Tm 169,4	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99

Fig. 4.

éalité la formation de ce deuxième groupe de terres ares ne commence qu'au-delà de l'uranium. Il s'agit à évidemment d'un retardement de cette formation, etardement dont la théorie atomique ne peut pas ncore donner d'explication mathématique. Mais il st hors de doute que le thorium, le protactinium t l'uranium ne correspondent pas aux premiers ermes des lanthanides, mais qu'ils sont, autant que ous pouvons nous y attendre dans cette région du ableau périodique, des homologues supérieurs des léments hafnium, tantale et wolfram. Ils sont comme eux-ci des éléments de transition et non pas des erres rares. Des études sur la configuration élecronique des éléments transuraniens ne peuvent rien hanger à ce fait chimique; une extrapolation « en rrière » est inadéquate.

Je voudrais recommander pour la représentation du système périodique le tableau suivant (*fig.* 4). Il est basé sur la classification à « longue période »; mais bien entendu nous pourrions exprimer aussi outes les relations intéressantes dans le système à périodes courtes de Mendeleeff. De cette représentation il devient clair que nous pouvons appeler les transuraniens des « uranides »; ils ne sont pas des homologues supérieurs du rhénium et des éléments à sa droite, mais ils forment une famille horizontale qui ressemble aux terres rares. Toutefois même dans ce groupe les différences entre un élément et ses deux voisins sont en général plus grandes que dans le groupe des lanthanides et la séparation mutuelle des éléments y est plus facile.

En adoptant ce système, nous voulons mettre en évidence les éléments qui ont été découverts grâce à la radioactivité naturelle et artificielle (*fig.* 5). Pour les premiers le fond de la case a été hachuré, pour les seconds la case a été encadrée de noir. La contribution très considérable de la radioactivité artificielle aux connaissances fondamentales de la Chimie saute aux yeux.

Nous venons de voir l'importance de l'étude des radioéléments artificiels pour la systématique des éléments. Nous allons maintenant évoquer quelques

exemples typiques tirés de domaines particuliers de la Chimie qui illustrent le rôle joué par la radioactivité artificielle.

Nous avons déjà eu l'occasion de mentionner un exemple de Chimie analytique à propos de la recherche du technetium dans un minéral naturel. Le travail mentionné où le technetium est activé par irradiation dans une pile, illustre une méthode qui a déjà trouvé des applications multiples en Chimie analytique moderne. On la désigne sous le nom de « méthode d'analyse par activation ». Lorsqu'on ne cherche pas comme dans le cas cité à mettre en évidence un isotope inconnu, lorsqu'on se borne à détecter la présence d'un isotope connu, le problème est relativement simple. Des exemples bien connus de cette méthode sont la mise en évidence de quelques millionièmes de rubidium dans des sels de potassium, ou la détection de faibles traces de gallium dans des météorites.

Un avantage particulier de cette méthode est que, pendant son séjour dans la pile, la substance ne se contamine d'aucune impureté et que le plus souvent elle n'est pas altérée mécaniquement. Le dernier point a son importance quand il s'agit de l'analyse d'objets archéologiques précieux. L'absence de contamination est essentielle lorsqu'on recherche des traces d'un élément, car en utilisant les méthodes usuelles d'analyse chimique on risque toujours d'introduire des traces du corps recherché avec les réactifs chimiques. Qu'on pense par exemple à la difficulté de déterminer dans un minéral la proportion de traces d'un élément répandu. Dans un tel cas, il est indispensable d'éliminer soigneusement cet élément de tous les réactifs, et cette

PÉRIODE	GROUPE																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I																	1 H 1,008	2 He 4,003
II	3 Li 6,940	4 Be 9,02											5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16.000	9 F 19,00	10 Ne 20,183
III	11 Na 22,997	12 Mg 24,32											13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,066	17 Cl 35,457	18 A 39,944
IV	19 K 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69	29 Cu 63,54	30 Zn 65.38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74.91	34 Se 78,96	35 Br 79,916	36 Kr 83,7
V	37 Bb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc 99	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,92	54 Xe 131,3
VI	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57-71 ×	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po 210	85 At 211	86 Rn 222
VII	87 Fr 223	88 Ra 226,05	89 Ac 227	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np 237	94 Pu 239	95 Am 241	96 Cm 242	97 Bk 243	98 Cf 244	99 253	100 254				

× TERRES RARES

VI 57-71	57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm 147	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 159,2	66 Dy 162,46	67 Ho 164,90	68 Er 167,2	69 Tm 169,4	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99

Fig. 5.

élimination se heurte souvent à des obstacles insurmontables.

Une autre application de l'analyse par activation est la détermination du pourcentage d'isotopes d'un élément. Elle permet de confirmer la spectroscopie de masse ou de se substituer à elle. Je voudrais indiquer deux exemples.

La règle de Mattauch relative à l'instabilité des isobares d'éléments voisins fait soupçonner que le rhénium 187 se transforme en osmium. En fait Naldrett et Libby ont montré en 1948 que le rhénium présente une très faible radioactivité β qu'ils ont attribuée à l'isotope 187. Récemment M. Herr a réussi à l'extraire d'un minéral riche en rhénium un échantillon d'osmium. Son analyse au spectromètre de masse par M. Hintenberger a montré qu'il était formé de l'isotope 187 pratiquement pur. La figure 6 vous montre le spectrogramme de masse. Comme l'étude de très petites quantités d'osmium par la spectrométrie de masse présente des difficultés techniques importantes, on a tenté d'élaborer une méthode d'analyse radiométrique. Des expériences montrèrent que la capture des neutrons lents par ^{187}Os ne donne pas de radioélément de durée de vie supérieure à 15 mn, il se forme selon

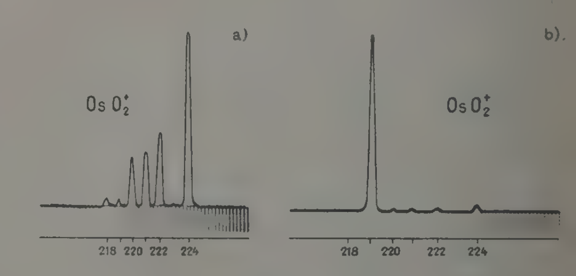


Fig. 6. — *a.* Osmium normal ; *b.* Osmium produit par le ^{183}Re radioactif.

toute vraisemblance de l'osmium stable (^{188}Os). Si par contre on irradie de l'osmium ordinaire pendant peu de temps avec des neutrons, on observe une forte activité de ^{191}Os d'une durée de vie

de 1,3 jour. Avec un flux de neutrons de 10^{12} n/cm²/s on peut détecter ainsi encore 0,01 μg d'osmium. On voit ainsi la possibilité de doser les isotopes par activation aux neutrons; de l'intensité de la radioactivité obtenue on déduit la masse d'osmium ordinaire, et par différence on connaît la concentration en isotope 187.

Un procédé analogue avait déjà été employé avec succès par M. Herr pour contrôler la séparation électrolytique des isotopes du lithium effectuée dans l'Institut de Mayence par M. Klemm, et ce moyen de contrôle est beaucoup plus simple que l'analyse au spectrogramme de masse. Des deux isotopes de lithium seul ^{6}Li réagit avec des neutrons lents par émission de tritium et de ^{4}He. La section efficace correspondant à cette capture est très grande. Sur une plaque nucléaire on obtient un noircissement dû essentiellement aux rayons de tritium de long parcours; les rayons α sont moins efficaces à cause de leur faible parcours. Le lithium 7 (^{7}Li) donne aussi des rayons α après formation d'un isotope instable de beryllium, mais la section efficace de ^{7}Li pour les neutrons lents est 2 000 fois plus faible que celle de ^{6}Li et l'on peut négliger les rares traces de rayons qu'il produit. L'échantillon de lithium à analyser est posé, sous forme de petites pilules de carbonate, sur la plaque nucléaire et exposé pendant quelques minutes à un rayonnement de neutrons. Le noircissement est proportionnel à la teneur en ^{6}Li. Lorsque cette teneur est faible, on peut compter individuellement les traces de tritium au microscope. Lorsque le noircissement est suffisant, il est possible de faire une mesure photométrique. Grâce à cette méthode on peut mesurer avec rapidité et certitude le pourcentage en isotope 6. La précision est de quelques pourcent.

Une autre méthode, précieuse pour la Chimie analytique, a pu être généralisée grâce aux isotopes radioactifs artificiels. Il s'agit de « l'analyse par dilution isotopique ». Ce procédé s'avère très utile dans les cas où l'extraction complète de la substance à l'état pur serait nécessaire. Ces deux conditions sont souvent contradictoires, par exemple lorsqu'il s'agit de doser quantitativement un membre d'une série homologue de substances organiques. Dans ce cas, tous les procédés de séparation jusqu'à purification complète rendent des pertes inévitables. Mais si nous ajoutons à la substance à examiner une quantité connue d'un isotope dont la radioactivité spécifique a été déterminée, cette activité spécifique se trouvera diminuée dans un rapport qui dépend de la quantité de substance inactive à déterminer, et dans ces conditions il suffira d'isoler du mélange une partie seulement de la substance et de mesurer son activité spécifique. On en déduira la quantité totale de substance.

Cette méthode a déjà été utilisée maintes fois en Chimie minérale et en Chimie organique, par exemple pour déterminer le pourcentage de tantale dans un mélange de tantale et de niobium, ou le pourcentage de naphtalène dans le goudron de houille. Dans ce dernier cas l'usage pratique a montré que la méthode est plus précise que toute méthode de distillation ou de cristallisation fractionnée. La substance activée — du naphtalène marqué avec ^{14}C — coûte moins de 100 f par analyse.

Il convient de remarquer d'ailleurs que cette méthode n'est nullement limitée aux isotopes radioactifs. Elle peut être utilisée avec des isotopes inactifs, et des méthodes analogues sont employées dans d'autres domaines de la Science. Lorsque les zoologues veulent déterminer le nombre d'une certaine espèce de papillons dans une île, ils le font de la manière suivante : ils lâchent un certain nombre de papillons marqués par des taches de peinture qui se mêlent aux papillons non marqués. Il suffit ensuite d'attraper une quantité de papillons et de compter le pourcentage d'individus marqués pour connaître le nombre total de ces papillons dans l'île. Cette méthode s'appelle en Biologie la méthode de « l'index Lincoln » d'après le zoologue qui l'a inventée. Elle correspond exactement à la méthode de dilution isotopique.

Il peut être parfois utile de combiner l'examen radioactif avec une autre méthode analytique. On a déjà montré à plusieurs reprises que les méthodes chromatographiques qui utilisent, comme l'indique leur nom, des observations de colorations, peuvent se combiner avec les méthodes de détection radiométriques. Une extension des principes de la chromatographie à des quantités de substances invisibles et impondérables devient ainsi possible. Récemment A. Michalowicz et M. Lederer au Laboratoire Curie à Paris et H. Goette à l'Institut Max Planck à Mayence, ont montré qu'on peut réciproquement utiliser la méthode chromatographique pour caractériser chimiquement les éléments dans un mélange radioactif. Les essais du Docteur Goette ont été faits avec les produits de fission de l'uranium qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on chromatographie un mélange des éléments zirconium, baryum, césium, strontium, lanthanides, yttrium, indium et cadmium, on obtient des taches colorées caractéristiques dont on peut contrôler l'activité avec un compteur de Geiger-Müller ou par une autoradiographie. La répartition exacte de l'activité d'un tel chromatogramme se fait en plaçant la bande de papier sous une fente dans une plaque métallique. La figure 7 montre le résultat dans le cas où l'on ajoute au mélange uniquement du césium radioactif (^{137}Cs). Lorsqu'on ferme la fente les rayons γ sont encore actifs et l'on obtient la courbe marquée par des cercles. En retranchant le fond d'activité γ de l'activité β, on obtient une répartition d'activité qui coïncide avec la tache colorée du césium et avec son autoradiogramme.

La figure 8 montre le diagramme d'activité du mélange de porteurs dans les conditions suivantes : En plus de ^{137}Cs on a ajouté à peu près autant de ^{95}Zr ainsi que 10^{-5} mC de ^{90}Sr en équilibre avec son produit de filiation ^{90}Y, et en outre environ 10^{-4} mC

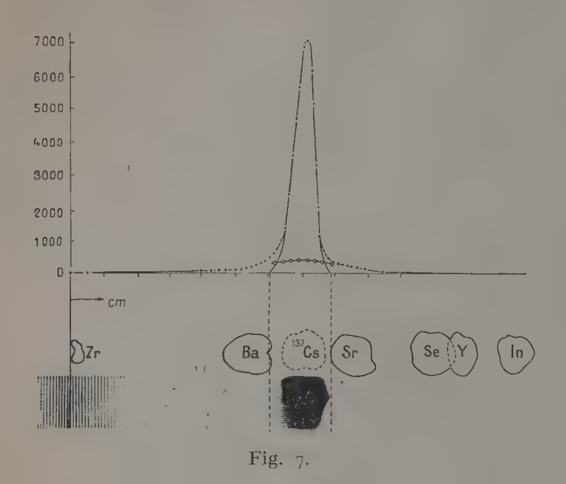


Fig. 7.

de ^{144}Ce. On voit nettement que les maxima d'activité correspondent aux centres des taches colorées qui contiennent les espèces radioactives et qu'il est facile de différencier les activités.

La variation en fonction du temps des activités

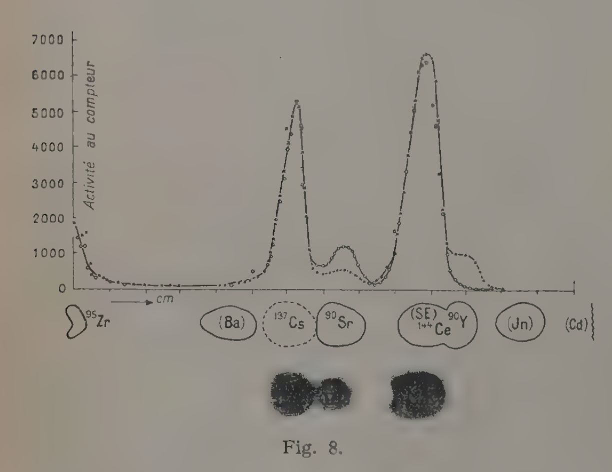


Fig. 8.

correspondant aux divers maxima permet également de caractériser les radionuclides séparés par le chromatogramme. Dans le cas présent la comparaison de la courbe d'activité obtenue immédiatement après la séparation chromatographique (croix) avec celle obtenue 8 jours après (cercles) montre qu'il s'agit bien des radioactivités de ^{90}Sr en équilibre avec son produit-fille ^{90}Y. La radioactivité par la tache d'yttrium dans la première courbe a disparu dans la deuxième courbe tandis que celle au-dessus de la tache de strontium a doublé à cause de la reformation de ^{90}Y. L'autoradiographie faite sur le chromatogramme âgé de 8 jours montre la coïncidence entre la courbe d'activité mesurée au compteur et la courbe de noircissement photographique et confirme l'intérêt de la séparation chromatographique.

En quittant cette question je voudrais rappeler que les travaux de M. M. Lederer sur la séparation des radionuclides sans porteur ont montré la possibilité d'isoler ainsi des produits de fission radioactifs purs. Une chromatographie des radionuclides sans addition de porteur fournit exactement la même répartition d'activité, comme le montre la figure 9 du Docteur Goette. Les quantités de sub-

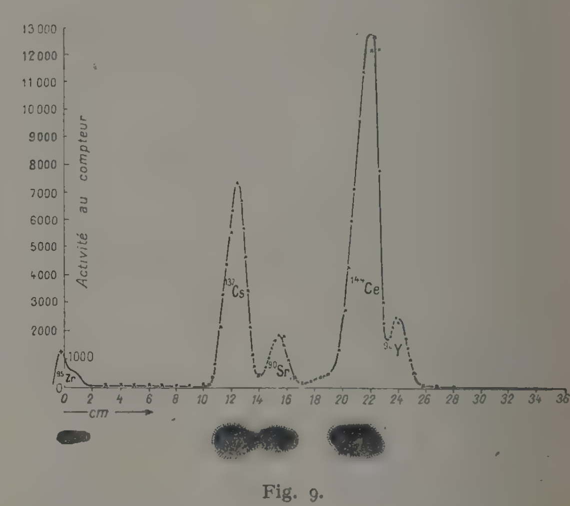


Fig. 9.

stances sont ici trop faibles pour produire des réactions colorées, mais l'autoradiogramme du chromatogramme montre que les taches ont le même emplacement et les mêmes dimensions qu'en présence de 20 μg des porteurs, et la séparation mutuelle des radionuclides est aussi satisfaisante.

On comprend aisément que ce soient les chercheurs familiarisés avec la radioactivité artificielle qui aient eu l'idée de s'en servir pour résoudre leurs problèmes. Ce sont les physiciens et les physicochimistes qui ont surtout utilisé les radioéléments artificiels pour de multiples applications, sur lesquels il est inutile d'insister. Mais je voudrais attirer l'attention sur l'intérêt de ces méthodes dans des domaines fort éloignés de la radioactivité. Qu'un chimiste organicien se donne la peine d'étudier ces méthodes et il arrivera souvent à résoudre des problèmes que les méthodes classiques de la Chimie

organique sont impuissantes à éclaircir. Voici un exemple simple et typique : Les chimistes organiciens étudiant l'oxydation de l'acide fumarique par le permanganate désiraient savoir quels sont les atomes de carbone qui entrent dans l'acide formique et quels sont ceux qui partent dans le gaz carbonique formé simultanément. Dans ce but les carbones du groupement carboxyle de l'acide furmarique ont été marqués avec ^{11}C. Après oxydation toute l'activité se trouvait dans le gaz carbonique, ce qui prouve que le carbone de ce gaz provient des groupements carboxyles, et que le carbone de l'acide formique provient des groupements méthényles.

Même des problèmes très compliqués de la Chimie organique peuvent être résolus élégamment de cette manière comme le montrent les études faites par M. H. K. Schmid et ses collaborateurs à Zurich sur la transposition de Claisen. La transposition ortho de Claisen a pour objet la transformation d'éthers phénylallyliques en ortho-allyl-phénols (*fig.* 10).

Fig. 10.

Lorsqu'on soumet à la réaction des éthers allyliques substitués en position γ, on trouve qu'après la transposition l'atome de carbone portant le substituant est rattaché directement au noyau benzénique en position ortho.

Deux questions se posent à propos de cette constatation expérimentale :

1° La réaction est-elle intermoléculaire ou intramoléculaire ?

2° Le déplacement de la double liaison (l'inversion) se fait-il aussi lorsque le radical allyl ne porte pas de substituant ?

Ces questions ont pu être résolues de la façon suivante : Deux éthers allyl-aryl qui portent des substituants différents en position para mais qui ont même vitesse de transposition, sont soumis à la réaction d'inversion après mélange des deux en parties égales. L'un d'eux a été marqué par ^{14}C dans la position γ du groupe allyl (*fig.* 11). Après isolement des produits de la réaction toute l'activité était concentrée dans l'ortho-allyl-phénol dérivé de l'éther marqué. Ce résultat met en évidence le caractère intramoléculaire de la réaction, car en cas de réaction intermoléculaire une partie de la radioactivité aurait dû se retrouver dans l'autre phénol.

Le mécanisme de la réaction a été élucidé par dégradation de l'ortho-allyl-phénol radioactif. L'atome de carbone marqué du groupe allyl a été trouvé en position ortho du noyau benzénique.

Fig. 11. — En haut à droite de la figure, *lire* $CH_2—CH=CH_2$ *au lieu de* $CH—CH=CH_2$

Pendant la transposition le groupe allyl subit donc une réorientation qui fait passer le carbone en γ en position ortho. Le mécanisme de la réaction ne dépend donc pas de la présence ou non de substituants.

Lorsque la position ortho d'un éther aryl-allyl est occupée, le reste d'allyl passe en position para. Cette réaction est désignée sous le nom de transposition para de Claisen. Lorsqu'on marque la position γ avec du ^{14}C on n'observe pas d'inversion. Ici aussi la réaction est de caractère intramoléculaire (*fig.* 12).

La question du mécanisme de la transposition para de Claisen a été résolue grâce à l'expérience

Transposition de Claisen para

Fig. 12.

suivante : On a utilisé un éther 2,6-diallyl-phénylallyl dans lequel un reste d'ortho-allyl a été marqué sur un carbone α (*fig.* 13); le composé ainsi obtenu présente donc 100 pour 100 de sa radioactivité sur les groupes allyl en position ortho. Après la

réaction de transposition 23,08 pour 100 de la radioactivité ont été trouvés dans le reste d'allyl en position para, sur des atomes de carbone en position γ. Ceci prouve que dans cette transposition la réorientation du groupe allyl qui se fait dans la transposition ortho en une étape, ici se fait en deux; pendant la première étape se forme un produit intermédiaire où les trois groupes allyl sont équivalents en position ortho. L'un d'eux porte le carbone marqué en α. Au cours de la deuxième

Fig. 13.

étape cet atome de carbone passe en position γ. Une discussion théorique montre que, conformément au mécanisme indiqué par le cliché, il faut s'attendre à trouver 25 pour 100 de la radioactivité dans le carbone γ du groupe allyl en position para, et 75 pour 100 en position ortho. En tenant compte de l'effet d'isotopie, ce pourcentage s'abaisse à 23,7 pour 100, valeur en très bon accord avec le résultat expérimental.

Le temps qui m'est alloué pour mon exposé approche de sa fin. Je n'ai pu vous donner qu'un très bref aperçu de l'ensemble des applications de la radioactivité artificielle à la Chimie. Aujourd'hui, déjà, 20 ans après la découverte, la moisson est immense et l'on peut se demander si cette évolution va continuer. Tous ceux qui travaillent dans ce domaine sont d'accord pour dire qu'ils ne remarquent aucun signe de ralentissement. Au contraire, nous devons nous attendre à une accélération du développement dans les années à venir. Car des chercheurs de plus en plus nombreux travaillant dans des domaines éloignés de la radioactivité tirent parti des méthodes radiométriques pour leurs propres recherches. Ceci est facilité par le fait que nous trouvons maintenant dans le commerce les appareils qu'il fallait autrefois construire au laboratoire et qu'il est possible de se procurer les éléments radioactifs sous forme de composés chimiques directement utilisables. Un enseignement de recherches permet à des cercles de plus en plus larges de s'initier à ces méthodes. Des pays de plus en plus nombreux deviennent producteurs de radioéléments. Après la dernière guerre il fallait les commander aux États-Unis ou au Canada. Depuis plusieurs années l'Angleterre, la France, la Norvège, les Pays-Bas et la Russie possèdent des piles atomiques qui fabriquent des radioéléments artificiels. D'autres pays européens ou transatlantiques abordent leur fabrication. Il y a quelques semaines le gouvernement d'Allemagne occidentale a fait savoir que prochainement l'Allemagne serait autorisée à participer aux recherches nucléaires et à produire de l'énergie atomique dans un but pacifique. Il faut donc s'attendre que dans un esprit d'émulation pacifique la production et l'utilisation des radioéléments se fassent dans toutes les grandes nations civilisées. L'influence bienfaisante que la découverte de la radioactivité artificielle exerce dans de nombreux domaines de la Science et de la Médecine va s'intensifier.

Si jamais, dans l'avenir, une autre commémoration avait lieu à Paris, le champ d'étude aura certainement décuplé. Même alors, sans aucun doute, on se souviendra avec reconnaissance que c'étaient Irène et Frédéric Joliot-Curie qui ont ouvert ces grandioses perspectives à l'humanité. C'est leur découverte qui est l'évènement historique.

Manuscrit reçu le 15 janvier 1955.

IV. — LA RADIOACTIVITÉ ARTIFICIELLE ET LA BIOLOGIE

Par Maurice TUBIANA,

Professeur agrégé des Facultés de Médecine
(Institut Gustave Roussy, Service des Isotopes, Villejuif).

Peu de découvertes physiques auront eu dans l'histoire des sciences biologiques, un retentissement aussi profond et aussi immédiat que celle de la radioactivité artificielle.

Claude Bernard disait déjà que tout grand progrès théorique ou toute poussée de croissance des sciences était en l'état actuel des sciences expérimentales, conditionné par l'apparition de nouvelles techniques.

En mettant à la disposition des biologistes une méthode d'investigation dont, après 20 ans d'utilisation, on a à peine fini d'explorer les immenses possibilités, en obligeant les biologistes à des contacts et à une collaboration fructueuse avec des physiciens et des chimistes, la radioactivité artificielle a été un des facteurs les plus puissants de la rapide expansion de nos connaissances biologiques.

Si les progrès des méthodes isotopiques ont été après 1934 aussi rapides, c'est que, comme l'a souligné le Professeur Paneth, la radioactivité artificielle est un prolongement logique de la radioactivité naturelle; la plupart des modes de raisonnement et des principes qu'elle exploite se trouvaient déjà dans les œuvres qu'Hevesy ou Lacassagne avaient réalisées avec des radioéléments naturels puis avec des isotopes stables.

L'identité de comportement chimique des isotopes d'un même élément constitue le principe même de leur utilisation biologique. Leur emploi admet implicitement que :

1° un organisme vivant ne peut pas distinguer un nuclide de ses isotopes stables ou radioactifs;

2° les radiations émises par le radioélément utilisé comme indicateur ne modifient pas le phénomène biologique étudié.

Le premier postulat n'est en toute rigueur, respecté, que si les différences de masse entre l'isotope naturel et radioactif ne sont pas trop importantes. Le rapport des vitesses de diffusion de deux isotopes à travers une membrane, étant égal à la racine carrée du rapport des masses, on conçoit que la traversée de plusieurs membranes puisse déterminer des différences considérables de répartition. L'importance pratique de ce phénomène a été objectivée en montrant les différences relatives entre la répartition du carbone 12 et du carbone 14 dans les feuilles et les racines de plantes arrosées avec une solution contenant ces isotopes. Une différence de masse d'environ 1/6 introduit dans ce cas des artéfacts non négligeables; mais la différence entre les masses des isotopes de l'hydrogène est bien plus importante et affecte les énergies internes de liaison; aussi faut-il une grande prudence pour interpréter des expériences biochimiques utilisant le tritium ou le deutérium, la liaison $C—^3H$ étant par exemple beaucoup plus solide que la liaison $C—^1H$.

Le deuxième postulat est évidemment faux et l'action biologique des radiations est bien connue, mais en employant des quantités faibles d'isotopes on peut arriver à se placer dans des conditions où l'action des radiations sur le phénomène étudié est négligeable.

Utiliser un radioélément comme indicateur c'est exploiter sa propriété d'être à tout instant, repérable, localisable, tout en ayant le même comportement que la forme naturelle du même élément. Suivre la destinée de l'isotope marqué par sa radioactivité permet d'acquérir des connaissances sur le sort de l'isotope naturel. On voit immédiatement les possibilités de recherches qu'offre cette faculté de reconnaître, de suivre un élément isolé, ou la molécule dont il fait partie, au milieu des millions d'éléments ou de molécules semblables et au travers des réactions biochimiques dans lesquelles il se trouve engagé.

L'idée historiquement la plus ancienne et expérimentalement la plus simple est d'étudier la distribution d'un élément marqué, c'est-à-dire de se demander où il va avec son corollaire, le temps qu'il met pour y aller; c'est par une étude de ce genre que naquit la méthode isotopique en 1923.

Après avoir essayé en vain pendant plusieurs mois, de séparer le radium *D* du plomb par les méthodes chimiques les plus fines, Hevesy pensa que si la Chimie était impuissante à les différencier, les systèmes biologiques n'y parviendraient peut-être pas et il utilisa le radium *D* pour explorer la distribution du plomb chez les plantes. Il fit baigner leurs racines dans une solution de nitrate de plomb et de radium *D*. En mesurant la radioactivité de ces plantes il démontra que la plus grande partie du plomb se trouvait dans les racines. Hevesy raconte qu'un interlocuteur lui objecta que l'on serait toujours arrivé à localiser le plomb et qu'il serait beaucoup plus intéressant de suivre dans un organisme l'eau et le sucre du thé qu'ils étaient en train de boire. Ce rêve et bien d'autres purent être réalisés grâce à la découverte de la radioactivité artificielle qui mit entre les mains des biologistes plusieurs centaines d'isotopes radioactifs parmi lesquels ceux de presque tous les éléments ayant un intérêt biologique.

La destinée des corps simples a été aujourd'hui étudiée par ces méthodes; c'est ainsi qu'en sacrifiant des souris à des temps variables après une injection de calcium radioactif, on étudia la vitesse de fixation du calcium, dans l'os et les autres régions de l'organisme, et le rôle joué dans l'ossification par le calcium exogène. Les travaux de ce type permirent d'étudier l'influence du régime et notamment des vitamines, du facteur hormonal, de l'âge; on montra récemment, par exemple, que 89 pour 100 du calcium se fixaient dans les os en 4 h chez des animaux jeunes et 41 pour 100 seulement chez des animaux âgés.

Grâce à l'autoradiographie il est même possible de suivre la destinée du calcium à l'intérieur de l'os. Cette technique que nous devons à Lacassagne et Lattes, qui l'utilisèrent pour la première fois en 1924, consiste à placer l'échantillon contenant le radioélément au contact d'un film que l'on développe après un temps de pose convenable. Un noircissement apparaît sur le film devant la source radioactive, proportionnel à la quantité de radiations absorbées par l'émulsion. L'autoradiographie permet la localisation précise d'une substance radioactive à l'échelle cellulaire. Son utilisation dans le cas du calcium radioactif a permis d'éclairer bien des points demeurés obscurs de l'ossification et du métabolisme des dents. Ces travaux montrent l'intérêt que peuvent avoir de simples études topographiques.

Les isotopes radioactifs ont également facilité l'étude de l'absorption et de l'assimilation. C'est ainsi que l'on a pu étudier au cours du rachitisme l'absorption des phosphates qui n'est pas modifiée et celle du calcium au contraire très abaissée et sur laquelle la vitamine D_3 a une action importante et immédiate.

Les méthodes isotopiques peuvent être également utilisées pour comparer la valeur des voies d'introduction d'une substance dans un organisme (voie buccale, voie rectale, injection intrapéritonéale, etc.) ou la destinée d'un élément selon qu'il a été introduit par l'une ou l'autre de ces voies.

L'étude de l'excrétion bénéficie aussi de ces méthodes : il était classique de faire des bilans pour étudier l'élimination fécale du phosphore. Le rapport entre le phosphore fécal et le phosphore urinaire avait de même fait l'objet de maints travaux, mais on ne pouvait sans phosphore radioactif savoir, ce qui revenait, dans le phosphore fécal, au phosphore alimentaire, qui n'avait pas été absorbé et au phosphore éliminé par l'organisme. Grâce aux radioéléments, il devint possible d'aborder ce problème. Prenons un organisme marqué au radiophosphore, supposons que tout le phosphore fécal provienne de l'organisme par l'intermédiaire de la bile, des sucs intestinaux; dans ce cas, l'activité spécifique du phosphore fécal doit être égale à celle du phosphore minéral de l'organisme. Si au contraire le phosphore fécal provient du phosphore alimentaire non absorbé, son activité spécifique doit être nulle et si, par exemple, la moitié du phosphore est en provenance de l'organisme et l'autre moitié de l'alimentation, l'activité spécifique du phosphore fécal sera égale à la moitié de l'activité spécifique du phosphore urinaire. De façon plus générale le rapport entre les activités spécifiques du phosphore fécal et du phosphore urinaire est égal au pourcentage de phosphore fécal provenant de l'organisme.

Pour que ceci soit valable, il faut que les différentes fractions phosphorées de l'organisme aient la même activité spécifique, il faut donc attendre assez longtemps après l'injection de ^{32}P. Dans l'expérience de Hevesy, 28 jours après l'injection sous-cutanée de radiophosphate de sodium, l'activité spécifique des urines fut trouvée égale à 8,08 et celles des fèces à 1,77; 22 pour 100 du phosphore fécal provenait de l'organisme et 78 pour 100 était du phosphore alimentaire non digéré. C'est là un bon exemple de l'emploi des radioéléments car devant une excrétion fécale il se pose toujours le problème de savoir s'il s'agit d'une absorption incomplète ou d'une élimination. Donnons comme autre exemple les expériences sur l'abondance anormale des graisses fécales au cours de l'insuffisance hépatique : des hommes porteurs de fistules biliaires ont été nourris avec des graisses marquées; bien qu'il y ait eu dans les fèces une quantité de graisse égale à la quantité ingérée il ne s'y trouvait plus qu'un tiers du deutérium ingéré, ce qui semble prouver que les deux autres tiers avaient été absorbés et qu'en revanche, une quantité équivalente avait été excrétée.

Différents facteurs peuvent intervenir pour modifier l'excrétion fécale. Leur mise en évidence et la compréhension du mécanisme par lequel ils agissent est toujours facilitée et n'est parfois possible que

grâce aux isotopes radioactifs. C'est ainsi qu'en étudiant l'excrétion fécale du calcium on s'est aperçu qu'elle dépendait de l'alimentation; alors que normalement il ne s'élimine par voie fécale et par jour que 5 pour 100 du calcium introduit par la voie intraveineuse, ces quantités peuvent augmenter dans des proportions énormes sous l'influence de certains facteurs alimentaires tels qu'un régime riche en épinards. Les épinards contiennent une grande quantité d'acide oxalique qui se combine avec le calcium et ils entrent donc en compétition avec les tissus pour la fixation de l'ion calcium.

Tous ces travaux montrent qu'il ne faut pas considérer la lumière intestinale comme un milieu étranger à l'organisme et un simple lien de transit et de digestion. La régulation du taux d'une substance dans l'organisme est souvent faite par le contrôle de la sécrétion intestinale et surtout de la réabsorption.

Les oligoéléments jouent malgré leur quantité très faible un rôle fondamental. Les isotopes radioactifs se sont révélés particulièrement utiles pour étudier leur métabolisme. Grâce à la sensibilité des méthodes de détection qui permettent de suivre des quantités extrêmement faibles de substance (jusqu'à 10^{-16} g) et rendent possible l'étude du comportement et de la répartition d'un élément injecté en quantités infimes ne modifiant pas les équilibres phyiologiques préexistants. Ceci est très important car des expériences faites avec des quantités d'oligoéléments supérieures aux quantités physiologiques risquent toujours de modifier les phénomènes. Nous prendrons deux exemples : celui du fer et celui de l'iode.

Comment le fer est-il assimilé ? Quels sont les mécanismes de régulation qui régissent son passage à travers l'intestin ? Et quel est son devenir après son passage dans le sang ? Non seulement ces questions étaient restées sans réponse, mais les méthodes classiques ne permettaient pas de les aborder. L'homme normal n'absorbe et n'excrète presque pas de fer, les quantités mises en jeu lors de ces phénomènes sont pondérablement si faibles qu'elles ne modifient pas le taux de fer plasmatique. De plus, sitôt passée la paroi intestinale le fer exogène se mêle au fer de l'organisme et il devient impossible de suivre sa destinée. Si pour contourner ces difficultés on fait absorber au sujet des quantités importantes de fer telles que l'élévation du taux de fer plasmatique puisse être décelée chimiquement, la présence de ce fer crée dans l'intestin des conditions anormales, extraphysiologiques, et l'on ne peut plus espérer étudier le phénomène normal qui risque d'avoir été perturbé. Ainsi, le transit physiologique à travers la paroi intestinale est trop faible pour que le phénomène soit décelable; en l'augmentant jusqu'à rendre le phénomène visible on le modifie et du même coup on enlève tout intérêt à son étude.

Le fer radioactif permet de rompre ce cercle vicieux. L'injection de faibles quantités de fer radioactif rend mesurable la vitesse du passage de ce fer dans le sang grâce à l'évolution de la radioactivité sanguine et permet l'étude de son devenir ultérieur : les organes vers lesquels il se dirige, le temps pendant lequel il y demeure, la vitesse avec laquelle il en sort et les formes chimiques sous lesquelles il se trouve au cours de ces différents stades. On a ainsi montré que le rythme de l'absorption intestinale du fer est réglé par l'état des réserves de l'organisme. Lorsque ces dernières sont normales il y a blocage rapide de l'absorption au niveau des parois intestinales et de faibles quantités de fer sont absorbées. Si les réserves sont basses, de fortes quantités de fer franchissent au contraire la paroi intestinale. Les différences d'absorption sont tellement importantes que l'on a utilisé ce test pour évaluer de manière indirecte l'importance des réserves.

L'étude du métabolisme du fer radioactif fournit même des renseignements sur l'activité des centres formateurs de globules rouges. Plus grand est le nombre de globules rouges formés, plus grandes sont les quantités d'hémoglobine et de fer utilisées.

Le cas de l'iode est non moins intéressant. On sait les liens remarquables et étroits qui lient le métabolisme de l'iode et le fonctionnement thyroïdien. L'iode est pour la thyroïde la matière première indispensable que celle-ci puise dans le sang et avec laquelle elle fabrique l'hormone thyroïdienne. Mais les quantités pondérales d'iode mises en jeu sont minimes (il y a chez un homme normal environ 10 μg d'iode pour 100 cm³ de sang). Par ailleurs, un organisme normal est en équilibre, c'est-à-dire que les mêmes quantités d'iode sont à chaque instant prélevées par la thyroïde dans le sang sous forme d'iodure et sécrétées sous forme hormonale, les quantités d'iode présentes dans le sang ou la thyroïde restent donc constantes. Il y avait impossibilité technique et théorique à suivre quantitativement le métabolisme de l'iode et à utiliser son étude comme test de fonctionnement thyroïdien. Grâce à l'iode radioactif au contraire, ce problème est devenu aisé. On peut à l'aide d'un compteur de Geiger-Müller disposé en regard de la thyroïde, mesurer la fixation du radioiode par la thyroïde et obtenir un renseignement direct sur son fonctionnement. Ceci permet d'étudier l'influence sur la fonction thyroïdienne des autres glandes endocrines et notamment de l'hypophyse, celle de l'âge et de la température extérieure.

A l'intérieur de la thyroïde l'iode est transformé en hormone thyroïdienne. Grâce à l'iode radioactif on peut suivre cette transformation et mesurer la vitesse des réactions. M. Joliot avait lui-même montré la voie de telles recherches et il avait constitué une équipe dont il était le physicien, dont M. Courrier était le physiologiste et MM. Horeau et Sue les chimistes. Ces travaux analysèrent ce phé-

nomène et le mécanisme par lequel agissent certaines substances pharmacodynamiques qui rendent les animaux hypothyroïdiens en bloquant un stade de la synthèse hormonale.

Dans l'étude de la perméabilité l'utilisation des isotopes a permis d'aborder de nouveaux problèmes. En leur absence, on devait se borner à la détermination de la quantité absolue d'une substance qui était passée à travers la membrane étudiée. En fait, dans les conditions physiologiques, il y a souvent absence de variations de concentrations même si de grandes quantités de substances passent à travers la paroi, car le passage d'une molécule ou d'un ion dans un sens est généralement compensé par le passage d'une même molécule ou d'un même ion en sens inverse.

Or, dans un organisme vivant, il y a des échanges permanents entre le plasma, les liquides extracellulaires et intracellulaires. Les variations de perméabilité, le mouvement des ions et de l'eau jouent un rôle fondamental. Les radioéléments en permettent une étude véritablement dynamique, étude là encore qui tire sa signification du fait que les quantités du radioélément que l'on ajoute sont pondérablement si faibles qu'elles ne modifient pas l'équilibre existant. On a montré qu'à chaque minute 60 pour 100 du sodium du plasma quitte ce dernier pour être remplacé par une quantité équivalente de sodium venue des espaces extravasculaires. Des expériences analogues faites avec le radiochlore donnent des résultats voisins : chez un sujet normal environ 25 kg de chlorure de sodium traversent toutes les 24 h dans les deux sens les parois des capillaires. Les mouvements de l'eau ont pu être étudiés en utilisant de l'eau marquée au tritium. Ils sont également extrêmement rapides : Une quantité d'eau voisine du poids total de l'individu est perdue et remplacée dans le plasma toutes les 20 mn.

Un autre exemple est celui des échanges qui surviennent à travers la paroi d'un nerf lors du passage d'une impulsion nerveuse. Ils ne durent que quelques millièmes de seconde, ne mettent en jeu que des quantités de sodium et de potassium inférieures à 10^{-9} g et n'auraient pas pu être étudiés sans l'aide des indicateurs radioactifs, ils ont cependant une importance primordiale puisqu'ils expliquent les phénomènes électriques concommitants. L'étude du passage peut parfois aider à la compréhension du mécanisme intime du phénomène. C'est ainsi que la vitesse de passage du sodium à travers la paroi intestinale est si rapide qu'il ne peut pas s'agir d'une simple diffusion mais bien d'un transfert actif qui doit nécessiter une dépense énergétique.

Les mêmes types de recherches peuvent être faits avec les molécules et les substances composées. On peut marquer toutes les molécules, des plus simples telle l'eau jusqu'aux plus complexes : médicaments comme la pénicilline, toxiques tels les gaz de combat, hormones antéhypophysaires. On peut même marquer des toxines microbiennes, des micro-organismes, des virus, des bactéries.

Dans tous les cas se pose le problème du marquage, c'est-à-dire de l'introduction d'un atome radioactif à l'intérieur de la molécule. Si la synthèse chimique est possible en présence d'un isotope radioactif le problème peut être résolu de façon relativement simple, mais il faut souvent recourir à des méthodes de biosynthèse. Pour obtenir certains sucres ou certaines protéines, il faut les extraire d'une plante ou d'un animal dont la croissance a eu lieu en présence de l'isotope choisi. Ceci soulève parfois des difficultés : pour obtenir du venin de crapaud radioactif on doit cultiver des laitues en atmosphère enrichi en ^{14}C et nourrir les crapauds avec des limaces élevées sur ces laitues.

Le deuxième problème, et le principal, est celui de la stabilité du marquage; il ne servirait à rien de suivre l'isotope radioactif si l'on n'était pas sûr de la solidité du lien entre l'isotope et le reste de la molécule. C'est là certainement l'une des causes d'erreurs les plus graves lors de l'utilisation des isotopes radioactifs comme indicateurs. On peut y remédier quelquefois en marquant la molécule avec plusieurs isotopes, ce qui permet en outre, de suivre la destinée de ses différentes parties lorsqu'elle a été dégradée.

Nous ne ferons que rappeler très brièvement l'aide qu'apportent les isotopes à l'analyse biochimique. Le Professeur Paneth vous a déjà parlé de la méthode de dilution. Disons seulement que l'on a pu utiliser des méthodes de ce type, non seulement pour mesurer la quantité d'une substance chimique présente dans un milieu mais encore pour, *in vivo*, mesurer avec de l'eau marquée le volume d'eau total de l'organisme, avec du radiosodium ou du radiopotassium, les quantités de sodium ou de potassium de l'organisme. Une utilisation plus originale consiste à se servir de moustiques radioactifs pour compter les moustiques présents dans la région étudiée; après avoir lâché un nombre connu de moustiques marqués, il suffit de déterminer leur pourcentage parmi les moustiques capturés quelques heures ou quelques jours plus tard.

Dans d'autres techniques les isotopes sont utilisés pour identifier une substance inconnue en contrôlant qu'elle a les mêmes propriétés chimiques qu'une substance connue radioactive; par exemple lors d'une chromatographie en vérifiant que la tache de la substance inconnue a des limites qui correspondent à celles de la plage radioactive.

Mais le principal avantage des isotopes radioactifs est qu'ils permettent de pénétrer dans l'intimité même des réactions survenant dans la matière vivante, de suivre un atome ou une molécule à travers la suite des réactions chimiques auxquelles ils prennent part, de mesurer la vitesse de ces réactions, d'identifier les composants intermédiaires,

d'établir leur ordre d'apparition : c'est là toute une série d'études inconcevables en dehors des méthodes isotopiques.

Donnons un exemple : on voulait démontrer que chez le rat, un acide aminé, la tyrosine, peut se former à partir de la phénylalanine; il a suffi d'injecter de la phénylalanine marquée et de vérifier quelques heures plus tard que la tyrosine était radioactive. Un des avantages de ces techniques est lié à leur sensibilité qui les rend réalisables *in vitro* sur de faibles quantités de broyat ou de coupes du tissu étudié. Des séries d'études *in vitro* et *in vivo* ont été consacrées à la biosynthèse des acides nucléiques, des protides, des graisses ont permis de suivre pas à pas leur formation. On a montré que les intermédiaires nécessaires à un organisme animal pour fabriquer du cholestérol ou à un hévéa pour fabriquer du caoutchouc sont les mêmes : isoprène et squalène.

Ceci illustre la similitude des chemins métaboliques et le fait le plus général mis en évidence a été que l'organisme, pour effectuer les synthèses les plus complexes, n'utilise pas des substances voisines même si on les met en abondance à sa disposition, mais part plutôt de substances très simples qui constituent une espèce de matériaux de base à partir desquels il effectue les synthèses les plus diverses. Le rôle essentiel joué par des petites molécules telles que les acétates ou le glycocolle est, à cet égard, très significatif. Cette étude des chemins métaboliques a devant elle de larges perspectives et si grâce à ces méthodes la radioactivité artificielle permet d'élucider le mécanisme de la photosynthèse elle aura, ce faisant, joué un rôle économique plus important encore qu'en libérant l'énergie nucléaire.

C'est dans l'étude de la matière vivante elle-même que les isotopes ont jusqu'à ce jour obtenu leurs résultats les plus importants. On pensait classiquement que les processus de dégradation, source d'énergie chez les organismes supérieurs respectaient l'intégrité de l'immense majorité des molécules constitutives des tissus et faisaient surtout appel, comme vecteurs d'énergie, aux molécules exogènes : les aliments absorbés fournissaient en premier lieu, l'énergie nécessaire à la vie; une faible proportion servait au remplacement des éléments tissulaires qui se trouvaient, pensait-on, dans un état stable. Les recherches d'auteurs américains ont montré qu'il n'en était pas ainsi. A l'intérieur des organes vivants, les grosses molécules et leurs produits de désintégration, acides gras, acides aminés, acides nucléiques, glucides, provenant aussi bien de l'absorption digestive que des constituants cellulaires, sont continuellement l'objet de réactions chimiques rapides. Des échanges se produisent entre ces diverses substances, donnant lieu à un brassage permanent des substances circulantes et de leur homologue cellulaire. Dans le réservoir métabolique ainsi constitué, sont mêlés sans distinction les composés d'origine exogène et endogène. Les constituants des organismes vivants sont, dans leur ensemble, soumis à des processus rapides de désintégration et de synthèse comportant un échange constant de groupements atomiques spécifiques. L'état intime de la matière vivante est ainsi essentiellement dynamique mais, par suite d'un balancement de l'ensemble de ces incessantes réactions chimiques et des désintégrations et des synthèses réparties dans la totalité des tissus, la quantité globale des divers constituants demeure sensiblement constante.

En montrant le perpétuel renouvellement de la matière vivante, ces travaux nous obligent à considérer tous les faits métaboliques sous un aspect différent. On n'a plus le droit, par exemple, de dire qu'il se constitue un dépôt graisseux ou un dépôt de cholestérol, il faut plutôt dire que la vitesse de synthèse étant supérieure à la vitesse de dégradation, il en résulte un accroissement de la quantité présente. Inversement, si la quantité présente diminue, cela ne signifie pas qu'une partie en a été détruite, mais que la vitesse de synthèse est inférieure à la vitesse de dégradation.

Cette révolution dans la façon de penser est uniquement due aux méthodes isotopiques, elle représente pour l'instant la contribution majeure des isotopes à la Biologie. Non seulement, les isotopes ont contribué à cette notion, mais ils ont permis de la chiffrer et l'étude des vitesses de renouvellement introduit la mesure, le nombre, au sein des phénomènes les plus intimes de la matière vivante.

Malheureusement, s'ils peuvent être un instrument de recherches admirable, les radioéléments artificiels ne sont qu'un instrument. Ils peuvent occasionner d'énormes erreurs et des contresens biologiques si l'on n'y prend pas garde. La facilité même de ces méthodes n'est souvent qu'apparente et cache des pièges multiples. Comme le disait F. Joliot : « Ces applications paraissent simples à réaliser, mais en réalité, elles nécessitent une mobilisation importante de matériel et des chercheurs ayant des connaissances variées. L'association de chercheurs expérimentés, représentant de chacune des disciplines engagées par l'application particulière est indispensable si l'on désire atteindre des résultats valables. En particulier, en Biologie, il est nécessaire d'associer étroitement les activités du biologiste, du physicien et du chimiste.... On conçoit tout le bénéfice qui peut être tiré pour ce genre de recherches de l'association de forme de pensées, très différentes et se complétant ».

Des erreurs de tous genres sont en effet possibles : erreurs d'origine physique et technique, dues aux méthodes de mesure ou à la préparation des échantillons, erreurs d'origine physicochimique liées à la rupture des liaisons chimiques entre l'isotope et le reste de la molécule, ou à des échanges dans lesquels l'atome radioactif est, en dehors de toute réaction

chimique, remplacé par un atome stable du même élément, erreurs chimiques enfin qui sont les plus fréquentes, notamment lors des études métaboliques qui nécessitent toujours une même opération fondamentale : l'extraction et la purification d'un composé organique dont on mesure ensuite l'activité spécifique. Les résultats de l'expérience et les conclusions dépendent de cette activité spécifique, or généralement celle-ci est faible et le coefficient de dilution entre les corps radioactifs initiaux et les produits des réactions métaboliques peut atteindre 10^4, 10^5 ou même 10^6. La grande sensibilité des méthodes utilisant les indicateurs radioactifs rend de telles dilutions possibles. Mais, il suffit alors d'une trace, d'une impureté de grande activité spécifique pour fausser complètement les résultats; plus la dilution est forte, plus l'activité spécifique du composé final baisse, plus ce danger grandit. Ainsi, les risques d'erreurs sont à l'échelle même de la sensibilité de la méthode. Les isotopes ne peuvent apporter de réponse immédiate à des problèmes difficiles et bien au contraire, ils exigent des techniques particulièrement rigoureuses.

Nous avons envisagé jusque-là les applications de la radioactivité artificielle aux techniques biologiques. Les applications médicales sont nombreuses, les unes concernent l'investigation, les autres, les explorations de routine. Nous pourrions reprendre chacun de nos paragraphes précédents et montrer comment ces mêmes techniques s'appliquent à la recherche médicale.

L'étude comparée des voies d'introduction d'une substance (voie buccale, et rectale, injection intramusculaire ou intraveineuse) permet de rechercher laquelle est la plus efficace pour introduire dans un organisme malade une substance minérale ou vitaminique qui lui manque.

Les études sur l'assimilation montrent dans quel état pathologique et sous quelle forme il faut administrer telle ou telle substance. C'est ainsi, que l'on connaît grâce au radiofer les cas où il est utile d'administrer du fer par voie buccale. Les études sur la destinée d'une molécule complexe servent à l'observation du mode d'action d'une toxine ou de médicaments tels la pénicilline, la digitaline, l'aspirine.

Les études métaboliques ont permis de comprendre certains états pathologiques : la goutte est, par exemple, caractérisée par la présence de dépôts importants d'acide urique. L'analyse du métabolisme des purines chez les goutteux a montré différents types de déviation métabolique qui peuvent aboutir à la formation de ces dépôts.

A côté de ces fausses routes métaboliques, les isotopes ont mis en évidence des arrêts dans le métabolisme tels ceux constatés dans le métabolisme du fer lors de certains syndromes ferriprives ou au contraire, dans l'hémosidérose, maladie caractérisée par la formation d'abondants dépôts de fer dans les tissus.

Citons encore les études sur les dépôts de cholestérol trouvés dans les vaisseaux au cours de l'artériosclérose. Ceux-ci n'ont pas comme origine, ainsi qu'on le pensait, le cholésterol alimentaire, mais, ils semblent liés à l'existence d'une synthèse rapide du cholestérol par les vaisseaux eux-mêmes.

Il est impossible d'énumérer toutes les applications médicales de la notion de renouvellement, le mode de pensée des médecins comme celui des biologistes a été modifié à un tel point par ces concepts qu'il nous faudrait presque reprendre tous les chapitres de la pathologie. C'est ainsi que l'on peut théoriquement et expérimentalement distinguer deux types d'anémie : les unes dues à la diminution du nombre des globules rouges, les autres liées à une accélération de la destruction des globules rouges.

Plusieurs milliers de travaux effectués avec les isotopes ont été consacrés au cancer. Des études métaboliques, *in vitro*, possibles grâce aux radioéléments sur des fragments de quelques milligrammes ont permis dans certains cas de faire correspondre aux différences histologiques qui distinguent le tissu normal du tissu néoplasique, des différences métaboliques. Un processus cancéreux même très limité peut retentir sur le métabolisme des acides nucléiques : cette perturbation du métabolisme normal a été étudiée et mesurée avec le radio-phosphore.

Les isotopes ont rendu possible la mise au point de nouveaux médicaments basés sur le principe des antimétabolites. Après avoir démontré le rôle d'une molécule comme composé intermédiaire, on peut parfois, en utilisant une molécule voisine, tromper l'organisme et bloquer la suite des réactions comme si l'on utilisait une fausse clé capable de pénétrer dans la serrure mais qui s'y bloquerait. La 6-merceptopurine est ainsi un antimétabolite destiné à prendre la place de l'adénine.

A côté de ces recherches médicales fondamentales, des hôpitaux du monde entier font chaque jour appel à des techniques utilisant la radioactivité artificielle, techniques particulièrement précieuses puisqu'elles permettent de suivre une substance à travers l'organisme demeuré intact.

Veut-on connaître une vitesse de circulation, on mesure grâce à deux compteurs le temps mis par un isotope pour parcourir la distance qui les sépare. Désire-t-on repérer une tumeur du cerveau, on peut parfois utiliser les isotopes radioactifs qui s'y fixeront tantôt à cause de propriétés métaboliques particulières à la tumeur, tantôt à cause des conditions de vascularisation.

Veut-on enfin explorer la thyroïde, les méthodes d'évaluation fonctionnelle de la thyroïde par l'iode radioactif sont certainement à l'heure actuelle les plus précises et le pourcentage d'iode se fixant dans une thyroïde est un index excellent de son activité endocrinienne.

L'utilisation thérapeutique est à l'heure actuelle encore limitée. On sait quel est son principe; il ne

s'agit plus de considérer l'isotope comme un corps marqué, mais comme un émetteur de radiations ionisantes utilisées pour détruire un tissu malade. La condition *sine qua non* de l'utilisation thérapeutique est donc la concentration des atomes générateurs de radiations au sein même des tissus à irradier; cette condition n'est malheureusement que rarement remplie dans l'état actuel de nos connaissances. Si les débuts d'application thérapeutique de la radioactivité artificielle avaient suscité d'immenses espoirs, il faut reconnaître que beaucoup ont été déçus.

La mise au point de corps susceptibles de se fixer électivement dans les tissus malades est difficile et a soulevé de nombreux problèmes. Qu'ils ne soient résolus que dans le cas de l'iode n'est pas décourageant si l'on songe à la jeunesse de ces recherches. Malgré cet aperçu pessimiste, il faut reconnaître que bien des techniques sont déjà utilisables qui permettent des résultats appréciables.

L'iode radioactif se concentre électivement dans le tissu thyroïdien et permet le traitement des hyperthyroïdies et dans certaines conditions des cancers de la thyroïde.

Le phosphore radioactif, se fixe dans les os et les tissus en croissance rapide, et permet le traitement de certaines hémopathies malignes.

Les colloïdes radioactifs ne diffusent que lentement autour des régions injectées. Ceci en fait un agent utile d'irradiation locale des cancers inextirpables.

Rappelons encore l'utilisation de nombreux isotopes radioactifs comme substituts du radium qu'ils remplacent avantageusement en raison de leur coût et de leurs propriétés physiques et chimiques.

D'autres méthodes sont aujourd'hui à l'étude; il est impossible encore d'en faire le bilan, mais certaines mériteront sans doute d'être conservées et développées. L'une des plus intéressantes utilise le bore pour le traitement des tumeurs du cerveau. Immédiatement après l'introduction du bore dans l'organisme la concentration est beaucoup plus forte dans certaines tumeurs cérébrales que dans les tissus cérébraux sains avoisinants.

Pour exploiter cette propriété on soumet l'ensemble du cerveau à un flux de neutrons lents qui provoque *in situ* une réaction nucléaire dans laquelle le bore se transforme en lithium avec émission d'une particule α. Les tissus contenant du bore sont ainsi intensément irradiés alors que ceux qui n'en contiennent pas ne reçoivent que de faibles doses de radiation.

Je voudrais enfin souligner les problèmes humains que pose l'utilisation médicale et biologique de la radioactivité artificielle. Dans les différents pays intéressés les gouvernements ont généralement estimé qu'en raison de leur danger ces techniques ne devaient pas être mises entre les mains de tous les médecins. En France, l'omnivalence du titre de Docteur en Médecine ne permet pas d'interdire à un médecin l'utilisation d'un médicament qu'un autre médecin a le droit de manier. Il y a là un problème qu'il serait superficiel de négliger.

Le maniement des isotopes est particulièrement dangereux puisqu'au risque d'irradiation exogène s'ajoute celui de pénétration dans l'organisme et de localisation sur un organe sensible. C'est dire la nécessité de précautions rigoureuses dans leur emploi, précautions dont l'habitude ne peut s'acquérir qu'au cours d'un long apprentissage. L'expérience de ces dernières années souligne la nécessité d'une formation technique et scientifique pour tous les chercheurs si l'on veut que la radioactivité artificielle soit un outil de recherches et non une source d'erreurs biologiques. L'emploi des isotopes nécessite donc non seulement un travail en équipe, des cadres compétents, et une collaboration entre les différents types de chercheurs intéressés, mais aussi des cours de formation et d'initiation techniques. Ceux-ci ont été organisés en France depuis déjà plusieurs anénes, par le Commissariat à l'Énergie atomique, l'Institut National d'Hygiène et le C.N.R.S.; ils seront certainement dans l'avenir un des facteurs essentiels de la diffusion des méthodes isotopiques.

Ainsi la radioactivité artificielle a ouvert des perspectives très vastes à la Biologie et à la Médecine et nul ne peut prévoir encore l'étendue des découvertes qui seront effectuées grâce à elle. L'acquit a déjà une énorme importance et en terminant je voudrais citer ces mots d'un grand chercheur anglais qui, il y a quelques années, disait que la Biologie avait connu trois âges : celui de la Balance, celui du Microscope et celui des Isotopes. Ces espoirs et ces réalisations, les biologistes et les médecins les doivent à Irène et Frédéric Joliot-Curie.

Manuscrit reçu le 15 janvier 1955.

COVARIANCE RELATIVISTE A LA BASE DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

Par O. COSTA DE BEAUREGARD,
Institut Henri Poincaré, Paris.

Sommaire. — Formulation covariante relativiste des intégrales de Fourier réciproques, de l'égalité de Parseval, de la norme et de l'orthogonalité, de la résolution du problème de Cauchy pour la particule libre, sans spin et avec spin, au moyen d'intégrales triples curvilignes. Problèmes analogues pour la particule liée, impliquant en général des intégrales quadruples. Relation avec la théorie de Schwinger-Feynman, et réponse à une objection ancienne de L. de Broglie.

I. — Introduction.

Un exposé a déjà paru sous ce même titre ici-même [6], mais, depuis, nous avons complété et amélioré la présentation de notre théorie [7]; ceci justifie un nouvel exposé complet de la question.

Rappelons que nous tenons notre point de départ de Marcel Riesz [16]. Dans des travaux en cours de publication [15′], M. R. Potier adapte les présentes idées à sa théorie générale des particules à spin à masses multiples [15].

II. — Notations.

Soient $\lambda, \mu, \nu, \rho = 1, 2, 3, 4$, les indices d'Univers, $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$ les indices d'espace; x ou x_λ ($x_4 = ict$), etc., désigneront des quadrivecteurs, $\mathbf{x}$ ou x_α, etc., des vecteurs de l'espace ordinaire. Comme d'habitude, k_λ sera la quadrifréquence d'une onde plane, k_0 (réel) la longueur de k_λ, reliées à l'impulsion-énergie et à la masse propre du point matériel porté par l'onde par les formules universelles de L. de Broglie,

$$hk_\lambda = 2\pi p_\lambda, \qquad hk_0 = 2\pi c m_0; \tag{1}$$

la fréquence proprement dite et l'énergie seront alors

$$\nu = -\frac{ic}{2\pi} k_4, \qquad W = -icp_4 = -\frac{ich}{2\pi} k_4. \tag{2}$$

Nous voulons mettre en évidence l'invariance de notre théorie non seulement vis-à-vis des rotations de Lorentz (« transformations orthochrones »), mais aussi vis-à-vis des réflexions de l'un quelconque des axes d'Univers, et particulièrement de l'axe de temps. Dans la définition, classique, du tenseur dual d'un tenseur complètement antisymétrique figure un coefficient arbitraire, incluant évidemment un signe arbitraire. Nous trouvons commode d'adopter la *convention* suivante : si l'on fait une réflexion de l'un quelconque des axes, le signe précédent, choisi arbitrairement au départ, sera changé. L'avantage de cette *convention* est que la relation mutuelle de deux tenseurs duals est, *à un arbitraire initial près*, indépendante du référentiel, ou intrinsèque. Il suit de là, en particulier, que l'orientation de la normale à une hypersurface tridimensionnelle d'Univers sera définie indépendamment des orientations des axes.

Introduisons l'hyperboloïde à deux nappes du 4-espace k,

$$\eta(k) \equiv k_\lambda k^\lambda + k_0^2 = 0, \tag{3}$$

dont le quadrivecteur élément de volume, et la longueur (réelle) de celui-ci, sont respectivement définis suivant

$$d\eta_\lambda = -i[dx_\mu\, dx_\nu\, dx_\rho], \qquad k_\lambda\, d\eta = -k_0\, d\eta_\lambda; \tag{4}$$

$d\eta_\lambda$ est évidemment colinéaire au k_λ aboutissant au même point d'Univers, et nous conviendrons que $d\eta_\lambda$ dirige la normale entrante dans l'hyperboloïde :

$$k_\lambda\, d\eta^\lambda > 0, \qquad k_0 > 0, \qquad d\eta > 0. \tag{5}$$

Soit encore $\varepsilon(k)$ une fonction de point d'Univers valant $+1$ sur l'une des nappes, η_+, de η et -1 sur l'autre nappe, η_-. Si l'on se limite au sous-groupe des rotations de Lorentz, on peut toujours supposer que η_+ et η_- sont respectivement les nappes des fréquences (ou des énergies) positives et négatives. D'une façon générale, nous avons posé par définition

$$\varepsilon(k) = \begin{cases} +1 & \text{sur l'une des nappes, } \eta_+, \text{ de } \eta, \\ -1 & \text{sur l'autre nappe, } \eta_-, \text{ de } \eta, \\ 0 & \text{en dehors de } \eta. \end{cases} \tag{6}$$

Enfin, définissons la fonction

$$e(kx) = e^*(-kx) \doteq \begin{cases} 2(\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{ik^\lambda x_\lambda} & \text{si} \quad k_\lambda k^\lambda + k_0^2 = 0, \\ 0 & \text{si} \quad k_\lambda k^\lambda + k_0^2 \neq 0. \end{cases} \tag{7}$$

Dans l'espace-temps, nous considérons une famille continue arbitraire d'hypersurfaces du genre espace σ, d'élément trilinéaire

$$d\sigma_\lambda = -i[dx_\mu\, dx_\nu\, dx_\rho]; \tag{8}$$

si l'on se limite au sous-groupe orthochrone où la flèche du temps macroscopique a le sens habituel, on peut toujours supposer que $-i\, d\sigma_4$ est négatif; c'est la convention habituelle, grâce à laquelle, par exemple, la charge électrique, définie comme un hyperflux $\iiint_\sigma j^\lambda\, d\sigma_\lambda$, a le même signe que la densité de charge. Si l'on accepte les réflexions de l'axe de temps, l'intégrale précédente sera toujours, avec nos conventions, un vrai scalaire, j^λ et $d\sigma_\lambda$ de vrais quadrivecteurs, en sorte que la charge et la densité de charge n'auront pas essentiellement le même signe.

Comme d'habitude, nous considérerons le $\psi(x)$ ou le $\zeta(k)$ à plusieurs composantes d'une particule à spin comme une matrice-colonne, son adjoint ψ^+ ou ζ^+ comme une matrice ligne. Toute théorie de particule à spin introduit une matrice carrée β hermitienne, invariante dans les rotations orthochrones, et changeant de signe dans une réflexion de l'axe de temps, telle que

$$\bar\psi = \psi^+\beta, \qquad \bar\zeta = \zeta^+\beta, \tag{9}$$

soient les *adjoints relativistes* bien connus, du ψ et du ζ. Pour une solution scalaire de l'équation des ondes, nous aurons simplement

$$\bar\psi = \psi^*, \qquad \bar\zeta = \zeta^*. \tag{10}$$

Il nous sera commode de définir l'opérateur du courant de Gordon,

$$[\partial^\lambda] = \underset{\rightarrow}{\partial^\lambda} - \underset{\leftarrow}{\partial^\lambda}, \tag{11}$$

différence entre les opérateurs différentiels partiels agissant vers la droite et vers la gauche. L'opérateur dalembertien sera désigné par ∂^λ_λ.

Naturellement, la convention de sommation sur indices tensoriels muets sera utilisée. Mais il n'y aura pas de sommation sur l'indice de spin j chaque fois que celui-ci sera explicitement écrit. Cette sommation, au contraire, sera automatique dans les produits de matrices.

III. — Particule libre de spin non spécifié obéissant à l'équation de Gordon.

III. 1. Intégrales de Fourier réciproques covariantes.

— L'équation de Gordon

$$(\partial^\lambda_\lambda - k_0^2)\,\psi(x) = 0 \tag{12}$$

prend, dans le 4-espace k, la forme

$$(k_\lambda k^\lambda + k_0^2)\,\zeta(k) = 0; \tag{13}$$

pour le voir, on suppose le ψ développé en intégrale de Fourier quadruple, et l'on applique aux deux membres l'opérateur $\partial^\lambda_\lambda - k_0^2$, ce qui conduit au dilemme

$$k_\lambda k^\lambda + k_0^2 = 0 \quad \text{ou} \quad \zeta(k) = 0. \tag{14}$$

L'intégrale considérée se réduit donc à une intégrale simple étendue aux deux nappes de l'hyperboloïde (3), et nous l'écrivons

$$\psi(x) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_\eta e^{ik^\lambda x_\lambda}\,\zeta(k)\,\varepsilon(k)\, d\eta, \tag{15}$$

le $\varepsilon(k)$ étant introduit pour l'élégance des formules à venir. Séparant les contributions à ψ des nappes η_+ et η_-, nous pouvons décomposer (15) en les deux intégrales

$$\psi_\pm(x) = \pm(2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_\eta e^{ik^\lambda_\pm x_\lambda}\,\zeta_\pm(k)\, d\eta, \tag{16}$$

le signe étant $+$ ou $-$ partout, avec

$$\psi = \psi_+ + \psi_-. \tag{17}$$

Montrons que, σ désignant une hypersurface quelconque du genre espace, et k_λ satisfaisant à (3), l'intégrale de Fourier covariante réciproque de (15) est

$$\zeta(k) = -\frac{i}{2k_0}(2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_\sigma e^{-ik^\lambda x_\lambda}\,[\partial^\mu]\,\psi(x)\, d\sigma_\mu, \tag{18}$$

ou bien les deux intégrales de Fourier réciproques des (16) les

$$\zeta_\pm(k) = -\frac{i}{2k_0}(2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_\sigma e^{-ik^\lambda_\pm x_\lambda}\,[\partial^\mu]\,\psi_\pm(x)\, d\sigma_\mu, \tag{19}$$

le signe étant $+$ ou $-$ partout; l'équivalence entre (18) et les (19) sera démontrée dans un instant; (18) et les (19) sont, comme il le fallait, indépendantes de σ, en vertu de l'équation de continuité du courant de Gordon ($e^{-ik^\lambda x_\lambda}$ est solution de l'équation de Gordon) et des hypothèses habituelles sur le comportement du ψ à l'infini spatial.

Chacune des (16) se transforme en intégrale étendue à l'hyperplan $k_4 = 0$: chaque $\mathbf{k}$ est la projection d'un seul $k_\pm$, et la formule (4_2) écrite pour $\lambda = 4$ donne

$$\frac{d\mathbf{k}^3}{ik_4} = -\varepsilon(k)\frac{d\eta}{k_0} \tag{20}$$

(ce qui est un invariant bien connu de la théorie des champs). Ainsi, les deux intégrales (16) deviennent (avec $x_4 = 0$)

$$\psi_\pm(\mathbf{x}, 0) = -k_0(2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint e^{i\mathbf{k}.\mathbf{x}}\,\frac{\zeta_\pm(\mathbf{k})}{ik_4}\, d\mathbf{k}^3, \tag{21}$$

ou, équivalemment,

$$\partial_4\psi_\pm(\mathbf{x}, 0) = -k_0(2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint e^{i\mathbf{k}.\mathbf{x}}\,\zeta_\pm(\mathbf{k})\, d\mathbf{k}^3. \tag{22}$$

Par ailleurs, les intégrales conservatives (19) peuvent être prises sur l'hyperplan $x_4 = 0$, et il vient bien ainsi la demi-somme des réciproques ordinaires des (21) et (22) :

$$\zeta_\pm(\mathbf{k}) = -\frac{(2\pi)^{-\frac{3}{2}}}{2k_0} \iiint e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{x}}(ik_4 + \partial_4)\,\psi_\pm(\mathbf{x}, 0)\,d\mathbf{x}^3. \quad (23)$$

Reste à montrer l'équivalence de (18) et des (19) : il suffit pour cela de les calculer sur un hyperplan $x_4 = \text{const.}$, et de remplacer $\psi(x)$ par $\zeta\, e^{ik'^\lambda x_\lambda}$: il vient alors *zéro*, comme d'habitude en théorie de Fourier, si $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ [1] et, si $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$, $k'_4 = -k_4$, il vient encore *zéro* du fait du jeu de l'opérateur $[\partial_4]$. Anticipant légèrement sur la suite, nous pouvons dire que deux ondes planes différentes quelconques satisfaisant à la condition (3) sont orthogonales entre elles au sens des précédentes formules covariantes.

III.2. Normalisation mathématique. Conditions de convergence en norme L_2 des formules précédentes. — Soit toujours ψ ou ζ une solution de l'équation de Gordon (12) ou (13), et désignons par ψ^j ou ζ^j ($j = 1, 2, \ldots, r$) les composantes du spineur ψ ou ζ. Montrons que les deux égalités de Parseval covariantes associées aux paires d'intégrales réciproques (16) et (19) sont, le signe étant + ou — partout (et sans sommation sur j)

$$N^j_\pm = -\frac{i}{2k_0} \iiint_\sigma \psi^{*j}_\pm [\partial^\lambda]\, \psi^j_\pm\, d\sigma_\lambda = \pm \iiint_\eta \zeta^{*j}_\pm \zeta^j_\pm\, d\eta; \quad (24)$$

du fait de l'équation de continuité du courant de Gordon, les premiers membres de N^j sont bien indépendants de σ. Ceci étant, la démonstration de la formule (24) est semblable à celle précédemment donnée : les premiers membres, conservatifs, se calculent sur l'hyperplan $x_4 = 0$; par la formule (20), les seconds membres se transforment en intégrales étendues à l'hyperplan $k_4 = 0$, et il vient ainsi les égalités de Parseval ordinaires, associées aux intégrales de Fourier ordinaires (21) et (22) ou (23),

$$N^j_\pm = \frac{1}{2k_0^2} \iiint \psi^{*j}_\pm [\partial_4]\, \psi^j_\pm\, d\mathbf{x}^3 = \iiint \frac{1}{ik_4} \zeta^{*j}_\pm \zeta^j_\pm\, d\mathbf{k}. \quad (25)$$

Ceci étant, nous assurerons l'appartenance du ζ et du ψ à l'espace de Hilbert en imposant aux $2r$ nombres réels $N^j_\pm$ d'être bornés; d'après les formes de leurs seconds membres, les r nombres N^j_+ sont définis positifs, et les r nombres N^j_- définis négatifs. De la sorte, les $\zeta^j_+(k)$ et les $\psi^j_+(x)$ d'une part, les $\zeta^j_-(k)$ et les $\psi^j_-(x)$ d'autre part, appartiendront à l'espace de Hilbert, puisqu'ils auront une norme quadratique finie et définie en signe.

Voici une remarque incidente : si un ψ^j est réel, on voit aisément que le N^j correspondant est nul. La conclusion est que, dans la présente théorie, un ψ réel ne peut pas être développé sur le système des seules ondes planes à énergies positives ou à énergies négatives; un corpuscule à ψ réel doit être un corpuscule « racémique » contenant un mélange à poids égaux d'ondes planes ζ_+ et d'ondes planes ζ_-; du reste, on vérifie directement, dans ce cas, la formule

$$\zeta^{*j}(k)\,\zeta^j(k) = \zeta^{*j}(-k)\,\zeta^j(-k). \quad (26)$$

III.3. Égalités de Parseval covariantes (*suite*). Normalisation physique et orthogonalité des ondes ζ ou ψ. — Introduisant maintenant la définition (9) des $\bar\psi$ et $\bar\zeta$, ainsi que la sommation automatique sur l'indice j impliquée dans les produits de matrices, et ψ^a et ψ^b désignant maintenant deux solutions différentes de l'équation de Gordon, l'on démontre, de même que précédemment, la double formule

$$-\frac{i}{2k_0} \iiint_\sigma \bar\psi^a_\pm [\partial^\lambda]\, \psi^b_\pm\, d\sigma_\lambda = \pm \iiint_\eta \bar\zeta^a_\pm \zeta^b_\pm\, d\eta, \quad (27)$$

puis, en réitérant l'argument consécutif à la formule (23),

$$-\frac{i}{2k_0} \iiint_\sigma \bar\psi^a [\partial^\lambda]\, \psi^b\, d\sigma_\lambda = \iiint_\eta \bar\zeta^a \zeta^b\, \varepsilon(k)\, d\eta. \quad (28)$$

Deux solutions ψ ou ζ de l'équation de Gordon seront dites orthogonales au nouveau sens covariant si leur produit scalaire hermitien (28) est nul.

En faisant, dans (28),

$$\psi^a = \psi^b = \psi, \qquad \zeta^a = \zeta^b = \zeta,$$

nous obtenons la *norme physique* ou *nombre d'occupation n* (réel, positif ou négatif) de l'onde ψ ou ζ

$$n = -\frac{i}{2k_0} \iiint_\sigma \bar\psi [\partial^\lambda]\, \psi\, d\sigma_\lambda = \iiint_\eta \bar\zeta \zeta\, \varepsilon(k)\, d\eta. \quad (29)$$

Voici, avant de changer de sujet, quelques remarques.

Cas du ψ scalaire. — Le nombre d'occupation n est la différence entre deux nombres positifs, respectivement attachés aux nappes η_+ et η_- de η. En se limitant aux rotations du quadrèdre lorentzien, l'on peut donc énoncer que la norme physique d'une onde plane ou, plus généralement, d'un ζ_+ ou d'un ζ_- a le même signe que l'énergie (ou les énergies).

Si le ψ scalaire est, de plus, réel, on vérifie aisément que le produit scalaire hermitien (28) de deux tels ψ est imaginaire pur, ce qui permet de retrouver le résultat de la fin du n° III.2.

[1] *Zéro* est la moyenne des limites possibles de l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cos kx\, dx.$$

Cas du ψ de Dirac. — Il est bien connu qu'alors le premier membre de (27) est défini positif [*voir* plus bas, équ. (61)]. Ceci, joint à la signature $+1+1-1-1$ de la matrice diagonale β usuelle en théorie de Dirac, exhibe l'échange bien connu entre « grandes » et « petites » composantes du ψ lorsqu'on change le signe de l'énergie.

Cas général. — Ainsi qu'il est bien connu, il n'y a plus alors de signes définis pour les intégrales (27) ou (28). Dans ces conditions, la dénomination de *nombres d'occupation* appliquée aux n n'est pas exempte de quelque ambiguïté, non encore levée aujourd'hui.

III.4. **Introduction de la notation de Dirac. Fonction de distribution et fonction caractéristique de l'impulsion-énergie.** — ψ^a et ψ^b désignant toujours deux solutions quelconques de l'équation de Gordon [satisfaisant aux conditions de convergence (24)], posons, pour la forme en x de leur produit scalaire hermitien,

$$\langle \psi^a | \psi^b \rangle_\sigma = \langle \psi^b | \psi^a \rangle_\sigma^* = -\frac{i}{2k_0} \iiint_\sigma \overline{\psi}^a [\partial^\lambda] \psi^b \, d\sigma_\lambda, \quad (31)$$

et de même, pour la forme en k,

$$\langle \zeta^a | \zeta^b \rangle_\eta = \langle \zeta^b | \zeta^a \rangle_\eta^* = \iiint_\eta \overline{\zeta}^a \zeta^b \varepsilon(k) \, d\eta; \quad (32)$$

l'égalité de Parseval (28) se récrit suivant

$$\langle \psi^a | \psi^b \rangle_\sigma = \langle \zeta^a | \zeta^b \rangle_\eta. \quad (33)$$

Semblablement, en faisant jouer la définition (7), nous récrivons les intégrales de Fourier réciproques (15) et (18) suivant

$$\psi(x) = \langle e(-kx) | \zeta(k) \rangle_\eta, \quad (34)$$

$$\zeta(k) = \langle e(kx) | \psi(x) \rangle_\sigma. \quad (35)$$

Pour toutes les formules de la présente rubrique III restant à écrire, nous nous contenterons d'user de la notation condensée issue des (31) et (32), laissant au lecteur le soin de l'expliciter s'il le juge utile.

D'après les principes généraux de la Mécanique quantique, le second membre de l'expression (29) ou

$$n = \langle \psi | \psi \rangle_\sigma = \langle \zeta | \zeta \rangle_\eta \quad (36)$$

est la fonction intégrale de distribution de l'impulsion-énergie dans l'onde ψ. D'après une définition générale du Calcul des Probabilités, la transformée de Fourier de l'intégrand de cette expression (qui est la fonction de distribution densitaire) sera la *fonction caractéristique* de l'impulsion-énergie. Posons donc, dans (28) ou (33),

$$\zeta^a = \zeta, \qquad \zeta^b = \zeta \, e^{ik^\lambda y_\lambda}; \quad (37)$$

compte tenu de ce qui précède et de l'expression de l'intégrale de Fourier (15), nous voyons que la fonction caractéristique de l'impulsion-énergie (indépendante de σ) sera

$$F(y) = \langle \psi(x) | \psi(x+y) \rangle_\sigma; \quad (38)$$

ceci est la généralisation covariante d'une formule de E. Arnous [1].

III.5. **Résolution du problème de Cauchy. Localisation spatio-temporelle d'une particule.** — Introduisons la fonction singulière de Stueckelberg [20] et de Schwinger [17, p. 1450-1451]; [18, p. 678, équ. (A.29)]

$$\begin{aligned} D(x-x') &= -(2\pi)^{-\frac{3}{2}} \langle e(-k(x-x')) | 1 \rangle_\eta \\ &= -\langle e(-kx) | e(-kx') \rangle_\eta \end{aligned} \quad (39)$$

ou, explicitement,

$$\begin{aligned} D(x) &= -(2\pi)^{-3} \iiint_\eta e^{ik^\lambda x_\lambda} \varepsilon(k) \, d\eta \\ &= -2i(2\pi)^{-3} \iiint_{\eta+} \sin k^\lambda x_\lambda \, d\eta; \end{aligned} \quad (40)$$

c'est une fonction imaginaire pure, impaire (paire en $\mathbf{x}$, impaire en x_4), solution quel que soit x de l'équation de Gordon. Un argument élémentaire montre qu'elle est nulle dans l'*ailleurs* : si x est du genre espace, une simple rotation des axes d'Univers suffit à changer le signe de x_4, et une telle transformation doit à la fois changer le signe de D et la laisser invariante.

De ces définitions, du fait que, x' étant fixé, la transformée de Fourier au sens (15) de $D(x-x')$ est $-e(-kx')$, et de (33), l'on conclut

$$\langle D(x-x') | D(x-x'') \rangle_\sigma = -D(x'-x''); \quad (41)$$

ainsi, pourvu que le quadrivecteur $x'-x'' \neq 0$ soit du genre espace, deux fonctions de x, $D(x-x')$ et $D(x-x'')$, sont orthogonales au sens (24) ou (28).

Substituant (18) dans (15), on résout formellement le problème de Cauchy sous une forme équivalente à celle de Schwinger [17, équ. (2.22)]; [18, équ. (A.29)]

$$\psi(x) = \langle D(x-x') | \psi(x') \rangle_{\sigma'}; \quad (42)$$

la présence de la dérivée normale du ψ relativement à σ′, conformément à (31), est caractéristique de l'usage de l'équation du second ordre de Gordon. Au sujet des formules (41) (où les D sont imaginaires pures) et (42) (où les ψ sont éventuellement réelles), on se souviendra de la remarque de la fin du n° III.3, « cas du ψ scalaire ».

(42) n'est autre que le développement du ψ sur un système orthogonal complet de fonctions de x, $D(x-x')$, attachées à σ′, où x' est l'indice de numération. La formule donnant les « coefficients »

$\psi(x')$ est

$$\psi(x') = \langle D(x'-x) \,|\, \psi(x) \rangle_\sigma \qquad (43)$$

avec une σ passant par x. La fonction intégrale de distribution correspondante est le premier membre de (29) ou (36) avec $\sigma = \sigma'$, autrement dit le flux du courant de Gordon à travers σ'. Ceci se voit aussi en remarquant que (18) ou (35) est le développement du ζ sur le système orthogonal complet des transformées de Fourier des D.

Égalant les expressions (34) et (42) du ψ, il vient

$$\langle D(x-x') \,|\, \psi(x') \rangle_{\sigma'} = \langle e(-kx) \,|\, \zeta(k) \rangle_\eta; \qquad (44)$$

ce qui, compte tenu de la remarque faite juste avant la formule (41), est une spécification particulière de la formule de Parseval; le premier membre de (44), de même structure que le second membre de (38), est une généralisation du produit de composition.

Les fonctions de x, $D(x-x')$, attachées à une σ' ont une interprétation physique simple. Supposons σ' entièrement pavée de petites cellules jointives, et constituons un jeu complet d'écrans d'Univers « complémentaires » au sens de l'optique, en retirant un pavé et un seul de σ' de toutes les manières possibles; le nombre d'occupation de l'onde $D(x-x')$ attachée au point moyen de la petite ouverture dans l'hyperécran σ' est le nombre de corpuscules qui franchissent σ' à travers cette ouverture; toutes leurs localisations spatio-temporelles passées et futures sont contenues dans le cône isotrope de sommet x'. L'intérieur de ce cône est en somme l'intérieur d'un tube d'Univers du genre temps, et il y a *correspondance* au sens de Bohr entre le nombre d'occupation n de l'onde $D(x-x')$ et le nombre classique de trajectoires « cachées » à l'intérieur du tube.

De même que les ondes planes monochromatiques sont associées à l'idée de localisation de l'impulsion-énergie d'un corpuscule en un point bien déterminé de l'hyperboloïde $\eta(k) = 0$, de même les ondes $D(x-x')$ sont associées à l'idée de localisation spatio-temporelle du corpuscule au sens qu'on vient de préciser; d'après la formule (40), l'impulsion-énergie d'un corpuscule porté par une onde $D(x-x')$ est complètement indéterminée sur l'hyperboloïde η. Il y a donc bien *complémentarité*, au sens de Bohr, entre les $D(x-x')$ et les ondes planes monochromatiques.

Comme il est bien connu par les travaux de Feynman [9] et de Schwinger [19], les formules (42) et (43) mettent en évidence le rôle des $D(x-x')$ comme *amplitudes de transition* (imaginaires pures) entre un point x de σ et un point x' de σ', et l'assimilation du $D(x-x')$ à une matrice continue numérotée par les indices x et x'.

Voici une dernière remarque. Il résulte de l'équation de continuité du courant de Gordon que, x' étant fixé, la validité de la formule (42) n'est pas limitée au cas où l'hypercloison σ barrant l'intérieur du cône isotrope est du genre espace. Mais, tandis qu'on peut choisir arbitrairement le $\psi(x)$ sur une portion de σ du genre espace et obtenir par (42) une contribution au $\psi(x')$ solution de l'équation de Gordon, le $\psi(x)$ sur une portion de σ du genre temps n'est pas arbitraire, mais doit satisfaire à une certaine équation intégrale : ceci est dû aux propriétés de la fonction $D(x)$, nulle dans l'*ailleurs*, mais non nulle dans le *futur* ou le *passé*. Ces remarques peuvent servir de point de départ à une théorie covariante relativiste de la diffraction par une ouverture plane à contour variable [8], théorie aisément faite à l'approximation classique de Fresnel-Kirchhoff, mais non encore complètement élucidée en tant que théorie générale rigoureuse.

III.6. Des formules analogues aux précédentes valent dans le 4-espace k. Substituant (15) dans (18), et définissant la fonction de deux variables, qui se transforme en sa conjuguée par échange de k et de k',

$$D(k, k') = \langle e(kx) \,|\, e(k'x) \rangle_\sigma$$
$$= \langle D(k, k'') \,|\, D(k', k'') \rangle_\eta, \qquad (45)$$

il vient

$$\zeta(k) = \langle D(k, k') \,|\, \zeta(k') \rangle_\eta, \qquad (46)$$

puis, égalant les expressions (18) et (46) de $\zeta(k)$,

$$\langle D(k, k') \,|\, \zeta(k') \rangle_\eta = \langle e(kx) \,|\, \psi(x) \rangle_\sigma, \qquad (47)$$

ce qui est une spécification particulière de (33).

IV. — Particule libre à spin.

IV.1. $\overrightarrow{\partial}^\lambda$ et $\overleftarrow{\partial}^\lambda$ désignant les opérateurs différentiels partiels agissant respectivement vers la droite et vers la gauche, a_λ quatre matrices carrées qui peuvent toujours être prises, ainsi que β, hermitiennes, les équations de la particule à spin ont la forme

$$\left(a_\lambda \overrightarrow{\partial}^\lambda + k_0\right)\psi(x) = 0, \qquad \psi(x)\left(a_\lambda \overleftarrow{\partial}^\lambda - k_0\right) = 0, \quad (48)$$

ou encore, dans le 4-espace k,

$$(a_\lambda k^\lambda - ik_0)\zeta(k) = 0, \qquad \zeta(k)(a_\lambda k^\lambda - ik_0) = 0. \quad (49)$$

Mettant ici de côté les théories de particules à spin à masses multiples [15], nous pouvons dire que, quelle que soit l'algèbre suivie par les a_λ, l'équation de Gordon (12) ou (13) est conséquence des équations matricielles du premier ordre (48) ou (49) : toutes les formules du précédent paragraphe III restent donc valables. Mais, aussi, elles peuvent toutes être transformées grâce aux (48) et (49) et à leurs conséquences.

Une conséquence immédiate des (49), qui permet

la transformation du second membre de (28), est

$$k^\lambda \bar{\zeta}^a a_\lambda \zeta^b = i k_0 \bar{\zeta}^a \zeta^b. \qquad (50)$$

Cette formule appartient à la famille des dix relations tensorielles de Franz-Kofink [4], [10], [13], écrites dans leur forme en k. Pour la suite, nous aurons besoin d'une autre formule de la famille, celle qui, dans sa forme en x, fournit la décomposition du courant de Gordon, bien connue [11],

$$-\frac{i}{2k_0}\bar{\psi}^a[\partial^\lambda]\psi^b = i\bar{\psi}^a a^\lambda \psi^b + \frac{i}{2k_0}\partial_\mu \bar{\psi}^a[^{\lambda\mu}]\psi^b, \qquad (51)$$

et qui, dans sa forme en k, affirme que, dans une onde plane, le courant de Dirac est colinéaire à l'impulsion-énergie

$$k^\lambda \bar{\zeta}^a \zeta^b = i k_0 \bar{\zeta}^a a^\lambda \zeta^b; \qquad (52)$$

dans (51), la matrice $[^{\lambda\mu}]$ figurant dans le tenseur antisymétrique $\bar{\psi}[^{\lambda\mu}]\psi$ « densité de polarisation électromagnétique » a une expression qui dépend de l'algèbre suivie par les a_λ.

La formule (51) est engendrée à partir de deux formules analogues aux (48); en vue de la suite, nous avons besoin d'une de ces formules

$$\partial^\lambda \psi = -\{[^{\lambda\mu}]\partial_\mu + k_0 a^\lambda\}\psi. \qquad (53)$$

IV.2. **Nouvelle forme de l'égalité de Parseval.** — En faisant jouer (50) et (4_2), nous pouvons donner de (32) la nouvelle expression

$$\langle \zeta^a | \zeta^b \rangle_\eta = \langle \zeta^b | \zeta^a \rangle_\eta^* = i \iiint_\eta \bar{\zeta}^a a^\lambda \zeta^b \varepsilon(k)\, d\eta_\lambda. \qquad (54)$$

Par ailleurs, prenant le flux des trois courants de (51) à travers une σ du genre espace, le flux du courant de polarisation est nul car, du fait de l'antisymétrie du tenseur de polarisation, il se transforme en intégrale double nulle étendue au contour à l'infini de σ.

Nous pouvons donc énoncer : *les flux du courant de Gordon* $-\frac{i}{2k_0}\bar{\psi}[\partial^\lambda]\psi$ *et du courant de Dirac* $i\bar{\psi}a^\lambda\psi$ *à travers une hypersurface* σ *du genre espace sont égaux*, et récrire (31) suivant

$$\langle \psi^a | \psi^b \rangle_\sigma = \langle \psi^b | \psi^a \rangle_\sigma^* = i \iiint_\sigma \bar{\psi}^a a^\lambda \psi^b\, d\sigma_\lambda. \qquad (55)$$

Une autre procédure eût été de partir de (52) au lieu de (51), de mettre (32) sous la forme

$$k_4 \iiint \frac{\bar{\zeta}^a a^4 \zeta^b}{k_4^2} \varepsilon(k)\, d\mathbf{k}^3,$$

et de faire un calcul analogue à celui qui avait fourni la formule (25); ceci montre à nouveau que la formule (51) est équivalente à (52).

Finalement, nous avons mis l'égalité de Parseval (28) sous la nouvelle forme très symétrique

$$i \iiint_\sigma \bar{\psi}^a a^\lambda \psi^b\, d\sigma_\lambda = i \iiint_\eta \bar{\zeta}^a a^\lambda \zeta^b \varepsilon(k)\, d\eta_\lambda. \qquad (56)$$

Vérifions directement la loi de passage au complexe conjugué impliquée dans (54) et (55). Lorsque β et les a_λ sont hermitiennes, on a les lois de commutation [12, équ. (3′)]

$$\beta a_\lambda = \pm a_\lambda \beta \qquad (-\text{ si } \lambda = 1, 2, 3;\ +\text{ si } \lambda = 4); \qquad (57)$$

par ailleurs

$$(i\, d\sigma_\lambda)^* = \pm i\, d\sigma_\lambda \qquad (-\text{ si } \lambda = 1, 2, 3;\ +\text{ si } \lambda = 4); \qquad (58)$$

finalement

$$(i\psi^{+a}\beta a^\lambda \psi^b\, d\sigma_\lambda)^* = i\psi^{+b}\beta a^\lambda \psi^a\, d\sigma_\lambda, \qquad (59)$$

C. Q. F. D.

Un calcul de ce genre est impliqué dans les formules de Schwinger [17, équ. (1.50) et (1.51)].

Intégrant (55) à temps constant, nous trouvons l'expression classique de la norme ou de l'orthogonalité

$$\langle \psi^a | \psi^b \rangle = \iiint \psi^{+a}\beta a_4 \psi^b\, d\mathbf{x}^3 \qquad (60)$$

qui, dans le cas particulier de l'équation de Dirac, se réduit à

$$\langle \psi^a | \psi^b \rangle = \iiint \psi^{+a}\psi^b\, d\mathbf{x}^3. \qquad (61)$$

Il est intéressant de remarquer que deux ondes planes monochromatiques de même impulsion $\mathbf{k}$ mais d'énergies opposées $\pm k_4$ sont orthogonales au sens classique (60) : cela résulte de ce qui fut dit à la fin du n° III.1; cela se voit aussi grâce à la conséquence des (49)

$$(k^\lambda - k'^\lambda)\bar{\zeta}(k) a_\lambda \zeta(k') = 0, \qquad (62)$$

écrite avec

$$k_\lambda = (\mathbf{k}, +k_4) \qquad \text{et} \qquad k'_\lambda = (\mathbf{k}, -k_4).$$

Finalement, deux ondes planes quelconques sont orthogonales à la fois au sens classique (60) et au nouveau sens covariant (54) et (55).

IV.3. **Nouvelle forme des intégrales de Fourier covariantes.** — Compte tenu de (49) et de (4_2), (15) devient

$$\psi(x) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} i \iiint_\eta e^{ik^\lambda x_\lambda} a^\mu \zeta(k) \varepsilon(k)\, d\eta_\mu, \qquad (63)$$

expression que, compte tenu de (7) et de (54), nous récrivons symboliquement suivant

$$\psi(x) = \langle\langle e(-kx) | \zeta(k) \rangle\rangle_\eta; \qquad (64)$$

en effet, la fonction scalaire $e(-kx)$, solution de l'équation de Gordon, ne saurait être solution de l'équation de la particule à spin, en sorte que la

formule (64), rigoureusement valable au sens (32), ne saurait être que symboliquement valable au sens (54).

Dans la formule (18), nous pouvons remplacer $\partial^\mu \psi$ d'après (53). Le groupe de termes $[^{\mu\nu}]\, \partial_\nu$ sera intégré par parties, la partie tout-intégrée se transformant, du fait de l'antisymétrie de $[^{\mu\nu}]$, en intégrale double nulle; il y a ensuite une autre intégrale en $[^{\mu\nu}]$ où l'opérateur ∂_ν, agissant cette fois sur l'exponentielle, engendre des termes en k_ν qui s'ajoutent à celui figurant déjà. Tous calculs faits, l'on obtient

$$\zeta(k) = -\frac{(2\pi)^{-\frac{3}{2}}}{2k_0} \iiint_\sigma \mathrm{e}^{-ik^\lambda x_\lambda} \times \{ k^\mu - [^{\mu\nu}]\, k_\nu + ik_0 \beta^\mu \} \psi(x)\, \mathrm{d}\sigma_\mu. \quad (65)$$

Substituant (65) dans (15), l'on résout formellement le problème de Cauchy suivant

$$\psi(x) = \iiint_{\sigma'} S^\lambda(x - x')\, \psi(x')\, \mathrm{d}\sigma'_\lambda, \quad (66)$$

avec

$$S^\lambda(x) = -\frac{i}{2k_0} \{ \partial^\lambda - [^{\lambda\mu}]\, \partial_\mu - k_0 \beta^\lambda \}\, D(x). \quad (67)$$

Dans le cas de l'équation de Dirac ($a_\lambda = \gamma_\lambda$), l'on a

$$[^{\lambda\mu}] = \frac{1}{2}[\gamma^\lambda \gamma^\mu - \gamma^\mu \gamma^\lambda] = \begin{cases} \gamma^\lambda \gamma^\mu & \text{si } \lambda \neq \mu, \\ 0 & \text{si } \lambda = \mu; \end{cases} \quad (68)$$

ceci, joint au fait que les γ_λ admettent des inverses, ramène (65) à la forme

$$\zeta_{(\frac{1}{2})}(k) = -\frac{(2\pi)^{-\frac{3}{2}}}{2k_0} \iiint_\sigma (\gamma_\mu k^\mu + ik_0) \times \mathrm{e}^{-ik_\lambda x^\lambda} \gamma^\nu \psi_{(\frac{1}{2})}(x)\, \mathrm{d}\sigma_\nu, \quad (69)$$

qui est canonique au sens (55) :

$$\zeta_{(\frac{1}{2})}(k) = \left\langle \frac{i}{2k_0} (\gamma_\mu \partial^\mu - k_0)\, e(kx) \,|\, \psi_{(\frac{1}{2})}(x) \right\rangle_\sigma. \quad (70)$$

De même, posant

$$S_{(\frac{1}{2})}(x) = -\frac{i}{2k_0} (\gamma_\mu \partial^\mu - k_0)\, D(x). \quad (71)$$

l'on met (66) sous la forme canonique de Schwinger [17, équ. (2.23) et 2.24)]; [18, équ. (A.29)]

$$\psi_{(\frac{1}{2})}(x) = \langle S_{(\frac{1}{2})}(x - x') \,|\, \psi_{(\frac{1}{2})}(x') \rangle_{\sigma'}. \quad (72)$$

Naturellement, les fonctions $(\gamma_\mu \partial^\mu - k_0)\, \mathrm{e}^{ik^\lambda x_\lambda}$ et $S_{(\frac{1}{2})}$ étant solutions de l'équation de Gordon, les formules (70) et (72) s'entendent aussi au sens (31), et sont alors intégralement équivalentes à (35) et (42) respectivement.

Mais la concision des formules (70) et (72) ne se retrouve pas pour les valeurs du spin supérieures à $\frac{h}{4\pi}$, cela du fait que les a_λ n'ont plus alors d'inverses. Force est alors d'en rester aux expressions covariantes, mais non canoniques au sens (55), (65), (66) et (67). Dans le cas de la théorie de Kemmer [12], l'on a

$$[^{\mu\nu}] = \beta^\mu \beta^\nu - \beta^\nu \beta^\mu. \quad (73)$$

V. — Particule plongée dans un champ extérieur.

V.1. Formules générales. — Si l'équation relativiste de la particule contient un terme de champ ambiant $A(x)$, la transformée de Fourier des produits $A(x)\, \psi(x)$ est un « produit de composition », et l'intégrale de Fourier quadruple ne se réduit pas à une intégrale triple comme dans le cas de la particule libre. Nous aurons donc, $\mathrm{d}\tau$ et $\mathrm{d}\omega$ étant réels, les intégrales de Fourier réciproques

$$\left. \begin{aligned} \psi(x) &= \frac{1}{4\pi^2} \iiiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{ik^\lambda x_\lambda} \zeta(k)\, \mathrm{d}\tau, \\ i\, \mathrm{d}\tau &= \mathrm{d}k_1\, \mathrm{d}k_2\, \mathrm{d}k_3\, \mathrm{d}k_4, \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

$$\left. \begin{aligned} \zeta(k) &= \frac{1}{4\pi^2} \iiiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-ik^\lambda x_\lambda} \psi(x)\, \mathrm{d}\omega, \\ i\, \mathrm{d}\omega &= \mathrm{d}x_1\, \mathrm{d}x_2\, \mathrm{d}x_3\, \mathrm{d}x_4. \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

Ces formules n'auront de sens, en norme L_2, que si l'on a les r conditions, où $j = 1, 2, \ldots, r$ désigne l'indice de spin (pas de sommation sur j !)

$$N_j = \iiiint_{-\infty}^{+\infty} \psi^{*j} \psi_j\, \mathrm{d}\omega = \iiiint_{-\infty}^{+\infty} \zeta^{*j} \zeta_j\, \mathrm{d}\tau = \text{nombres (réels positifs) bornés}. \quad (76)$$

Introduisant d'après (9) les adjoints relativistes $\bar{\psi}$ et $\bar{\zeta}$ du ψ et du ζ, les (76) entraînent une valeur bornée en module pour le nombre réel, invariant relativiste, homogène à une action [2, p. 223-224]; [5, équ. (IV.32)]

$$\mathcal{A} = -m_0 \iiiint_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi} \psi\, \mathrm{d}\omega = -m_0 \iiiint_{-\infty}^{+\infty} \bar{\zeta} \zeta\, \mathrm{d}\tau = \text{action bornée}. \quad (77)$$

Ici se présente une apparente difficulté. Physiquement, la norme du ψ n'est aucunement l'intégrale quadruple (77), mais l'intégrale triple, conservative en vertu de l'équation d'onde,

$$n = i \iiint_\sigma \bar{\psi} a^\lambda \psi\, \mathrm{d}\sigma_\lambda. \quad (78)$$

Si l'intégrale triple (78) est finie, l'intégrale quadruple (77) sera infinie, et la validité des (74) et (75) ne sera pas établie.

Nous allons donc modifier légèrement l'équation d'onde de la manière que voici. Introduisons arbi-

trairement quatre hypersurfaces du genre espace, ne se coupant pas, se succédant dans le temps, σ_1 et σ_2 arbitrairement loin dans le passé, σ_3 et σ_4 arbitrairement loin dans le futur (pour alléger le discours, nous nous sommes limités au cas du sous-groupe de Lorentz orthochrone). Entre σ_1 et σ_2 d'une part, σ_3 et σ_4 de l'autre, supposons que le champ ambiant comporte un terme additif imaginaire pur, de sorte qu'entre σ_1 et σ_2 d'une part, σ_3 et σ_4 de l'autre, la divergence du courant $i\,\overline{\psi}a^\lambda\psi$ ne soit pas nulle; nous supposerons cet « extra-champ » tel que l'intégrale (78), conservative entre σ_2 et σ_3, tombe à *zéro* avant σ_1 et après σ_4. Avant σ_1 et après σ_4, l'intégrale (78) étendue à un contour fermé quelconque sera identiquement nulle, en sorte que ψ est identiquement nul dans ces régions. De la sorte, l'intégrale (77) sera, comme il le fallait, finie, quoiqu'arbitrairement grande. Il va sans dire que cet artifice est introduit comme un pur intermédiaire mathématique, et n'a aucune signification ni réalité physiques.

Deux fonctions quelconques (solutions ou non de l'équation d'onde) seront dites *orthogonales*, au sens de la norme non définie positive (77), si leur *produit scalaire hermitien*

$$\langle\psi^a|\psi^b\rangle = \iiiint_{-\infty}^{+\infty}\overline{\psi}^a\psi^b\,d\omega$$
$$= \iiiint_{-\infty}^{+\infty}\overline{\zeta}^a\zeta^b\,d\tau = \langle\zeta^a|\zeta^b\rangle \qquad (79)$$

est nul. Par exemple, les fonctions $\zeta\,e^{ik^\lambda x_\lambda}$, où aucune restriction n'est imposée au quadrivecteur k, forment un système orthogonal, et de plus complet en vertu des (74) et (75).

L'opérateur des ondes est self-adjoint (nous ne disons pas hermitien !) au sens de la norme non définie positive (77). Vérifions-le dans le cas de l'électron de Dirac, où les équations d'onde adjointes s'écrivent, compte tenu de « l'extra-champ » que nous avons postulé,

$$\left.\begin{aligned}&\left\{a_\lambda\left(\overrightarrow{\partial}^\lambda + A'^\lambda + iA^\lambda\right) + k_0\right\}\psi = 0,\\ &\overline{\psi}\left\{a_\lambda\left(\overleftarrow{\partial}_\lambda + A'^\lambda - iA^\lambda\right) - k_0\right\} = 0;\end{aligned}\right\} \qquad (80)$$

les trois A'_α ($\alpha = 1, 2, 3$) sont imaginaires pures, A'^4 réelle. Récrivons les (80) en notation de Dirac

$$|\varpi\psi\rangle = k_0\psi, \qquad k_0\overline{\psi} = \langle\psi\varpi|, \qquad (81)$$

et formons l'expression

$$\langle\psi|\varpi\psi\rangle - \langle\psi\varpi|\psi\rangle$$
$$= \iiiint_{-\infty}^{+\infty}(\partial^\lambda + 2A'^\lambda)\overline{\psi}a_\lambda\psi\,d\omega$$
$$= i\left\{\iiint_{\sigma_{+\infty}} - \iiint_{\sigma_{-\infty}}\right\}\overline{\psi}a^\lambda\psi\,d\sigma_\lambda$$
$$+ 2\left\{\iiiint_{\sigma_1}^{\sigma_2} + \iiiint_{\sigma_3}^{\sigma_4}\right\}A'_\lambda\overline{\psi}a^\lambda\psi\,d\omega; \qquad (82)$$

en vertu de nos hypothèses, chacune des deux intégrales triples et la somme des deux intégrales quadruples sont nulles, en sorte que

$$\langle\psi|\varpi\psi\rangle = \langle\psi\varpi|\psi\rangle. \qquad (83)$$

C. Q. F. D.

Le terme (réel) de masse propre k_0 peut être considéré comme une valeur propre multiple de l'opérateur self-adjoint ϖ, les fonctions propres correspondantes étant les solutions de l'équation des ondes.

V.2. **Cas où le champ ambiant admet une invariance de translation.** — Ox_μ désignant un axe quelconque appartenant à un quadrèdre lorentzien, l'on peut toujours mettre l'équation de la particule à spin plongée dans un champ sous la forme

$$\partial_\mu\psi = P_\mu\psi. \qquad (84)$$

Lorsque le champ ambiant est invariant par les translations parallèles à Ox_μ, c'est-à-dire lorsque la composante correspondante de l'impulsion-énergie totale est intégrale première [5, p. 153], l'hamiltonien P_μ associé à x_μ est indépendant de x_μ. Dans ce cas, en raisonnant dans l'espace des k, l'on peut montrer avec M. Lévy [14] que l'on est ramené à un formalisme d'intégrales de Fourier triples étendues à un hyperplan x_μ = const. arbitraire, et que l'intégration de l'équation des ondes est ramenée à un problème aux fonctions et valeurs propres de l'hamiltonien P_μ.

Le cas où l'axe considéré Ox_μ serait du genre espace correspond à des situations physiques très artificielles. Mais le cas où il est du genre temps est pratiquement très important : c'est le cas des « régimes permanents », la réaction du corpuscule $\psi(x)$ sur le champ ambiant étant négligée. Nous supposerons donc dans ce qui suit que le champ ambiant $A(x)$ est indépendant de $x_4 = ict$.

L'équation d'onde de la particule $\psi(x)$ est de la forme

$$(a_\lambda\partial^\lambda - k_0)\psi(x) = \{A(x)\psi(x)\}; \qquad (85)$$

$\{\ \}$ désigne une certaine somme de produits des composantes de $A(x)$ par celles de $\psi(x)$. Passant aux transformées de Fourier quadridimensionnelles des deux membres, il vient

$$(ia_\lambda k^\lambda - k_0)\zeta(k) = \frac{1}{4\pi^2}\iiiint\{B(k-k')\zeta(k')\}\,d\tau', \qquad (86)$$

avec

$$B(k) = \frac{1}{4\pi^2}\iiiint e^{-ik^\lambda x_\lambda}A(x)\,d\omega. \qquad (87)$$

Introduisant la transformée de Fourier tridimensionnelle du champ ambiant (définie par hypothèse indépendamment de x_4)

$$C(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}}\iiint e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{x}}A(\mathbf{x})\,d\mathbf{x}^3, \qquad (88)$$

nous pouvons écrire

$$B(k) = \sqrt{2\pi}\,\delta(k_4)\,C(\mathbf{k}), \qquad (89)$$

en sorte que l'intégrale quadruple de (86) se ramène à une intégrale triple prise au niveau k_4 :

$$(ia_\lambda k^\lambda - k_0)\,\zeta(k) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_{k'_4 = k_4} \{ C(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\,\zeta(k') \}\,\mathrm{d}\mathbf{k}'^3. \qquad (90)$$

Cette formule équivaut à la suivante, où la valeur de k_4 est arbitraire :

$$(i\mathbf{a}.\mathbf{k} - k_0 + ia_4 k_4)\,\zeta(\mathbf{k},\, k_4) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint \{ C(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\,\zeta(\mathbf{k}',\, k_4) \}\,\mathrm{d}\mathbf{k}'^3, \qquad (91)$$

en sorte que, comme il était annoncé, l'on est ramené à un problème aux valeurs propres ik_4 et aux fonctions propres $\zeta(\mathbf{k},\, k_4)$ de l'opérateur $(i\mathbf{a}.\mathbf{k} - k_0)$, ou plus précisément de l'opérateur hermitien d'énergie totale, de forme $(i\mathbf{b}.\mathbf{k} - k_0\, b_0)$, que sait définir toute théorie de particule à spin.

Appelons $\chi(k)$ ou $\chi(\mathbf{k},\, k_4)$ ces fonctions propres de l'énergie, pour les distinguer de la solution générale $\zeta(k)$ de l'équation des ondes. Chacune des χ n'est non nulle que dans une bande d'énergie k_4, $k_4 + \Delta k_4$ (cas du spectre continu), ou que sur une lame k_4 d'énergie (cas du spectre ponctuel), auquel cas il y a en général une multiplicité de $\zeta(k_4)$. On sait que les fonctions propres de l'énergie totale forment un système orthogonal complet au sens classique (sans sommation sur l'indice de spin j !) [2, p. 231-253] :

$$\iiint \chi^{*p} \chi^{q}\,\mathrm{d}\mathbf{k}^3 = 0; \qquad (92)$$

il est évident que deux χ de k_4 différents sont aussi orthogonales au nouveau sens covariant (79), et que, dans le cas des χ attachées à un même k_4, on peut profiter de l'arbitraire de la multiplicité pour les rendre deux à deux orthogonales au nouveau sens (79) (exprimé dans ce cas particulier par une intégrale triple). Toujours dans ce dernier cas, les deux définitions, classique et nouvelle, coïncideront, pourvu que l'orthogonalité soit définie indépendamment de l'indice de spin j, ce qui est effectivement le cas [il suffit de songer aux $Y^l_m(\theta,\, \varphi)$ de l'atome hydrogénoïde].

Remarquons aussi que si $-ik_4$ est valeur propre de l'énergie, $+ik_4$ l'est aussi, car il est physiquement évident que l'équation aux valeurs propres de l'énergie doit être insensible à une réflexion des trois axes d'espace ou à une réflexion des quatre axes d'Univers; or, les deux équations aux valeurs propres ainsi transformées différeront par le signe du paramètre explorateur k_4. En résumé, l'énergie totale n'est définie qu'en module lorsqu'elle est intégrale première; cette circonstance est exprimée par la présence du radical dans la formule classique aux valeurs propres de l'énergie [2, p. 244].

Précisons la relation des fonctions propres de l'énergie $\chi(\mathbf{k},\, k_4)$, ou

$$\varphi(\mathbf{x},\, k_4) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint e^{i\mathbf{k}.\mathbf{x}} \chi(\mathbf{k},\, k_4)\,\mathrm{d}\mathbf{k}^3, \qquad (93)$$

à la solution générale $\zeta(k)$ ou $\psi(x)$ de l'équation d'onde. Il est bien connu que, dans le cas considéré, $\rho(k_4)$ désignant une fonction arbitraire (à la normalisation près), la solution générale de l'équation d'onde peut être mise sous la forme

$$\psi(x) = -\frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(k_4)\,\varphi(\mathbf{x},\, k_4)\,e^{ik_4 x_4}\,\mathrm{d}k_4; \qquad (94)$$

de (74), (93) et (94), l'on conclut [14]

$$\zeta(k) = \rho(k_4)\,\chi(\mathbf{k},\, k_4). \qquad (95)$$

Il résulte de ce qui précède que, comme dans le cas du corpuscule libre, les solutions propres à énergies positives ne fournissent pas, à elles seules, un système complet pour développer la solution générale de l'équation d'onde. Il se pose donc, ici aussi, un problème d'interprétation des énergies négatives, dont la solution est, dans le spectre continu, de tous points semblable à celle valant pour le corpuscule libre.

En effet, dans le spectre continu, où $|W| \geq c^2 m_0$, le signe de l'énergie potentielle n'est pas imposé, de sorte que les deux signes sont *a priori* possibles pour la constante de couplage entre le corpuscule et le champ ambiant. Dans l'interprétation classique, le signe de l'énergie totale était essentiellement positif, et l'on acceptait *a priori* deux signes pour la constante de couplage : on pouvait avoir, disons, un électron ou un positon non lié dans le champ donné. Le présent formalisme covariant d'intégrales quadruples offre une autre possibilité : le signe de la constante de couplage sera fixe, mais les deux signes seront possibles pour l'énergie totale : le corpuscule non lié sera figuré dans la région $W \geq c^2 m_0$, l'anticorpuscule non lié dans la région $W \leq -c^2 m_0$. C'est là l'interprétation feynmanienne du système corpuscule-anticorpuscule.

Dans le spectre ponctuel, $|W| < c^2 m_0$, le signe de l'énergie potentielle est obligatoirement opposé au signe de l'énergie totale : une seule des deux possibilités, au choix, $0 < W < c^2 m_0$, ou $-c^2 m_0 < W < 0$, sera donc à retenir (à moins qu'une nouvelle extension du formalisme ne soit exigée par quelque circonstance telle que la non-identité du corpuscule libre avec son « conjugué de charge »).

Au sujet de l'interprétation des énergies négatives, un mot d'explication complémentaire ne sera pas inutile. Soit, dans l'Univers de Minkowski, un choc entre deux corpuscules : les deux trajectoires d'Univers peuvent être orientées arbitrairement

toutes deux vers le futur (comme d'habitude), ou toutes deux vers le passé (figuration à la Feynman d'un choc de positons), ou l'une vers le futur et l'autre vers le passé (figuration à la Feynman d'un choc entre, disons, un proton et un positon). Les impulsions-énergies doivent être orientées comme les trajectoires, en sorte que ces diagrammes valent aussi dans le 4-espace k. Dans tous les cas, on a le théorème de conservation suivant : *La somme des impulsions-énergies convergeant vers l'instant-point du choc égale la somme des impulsions-énergies divergeant de l'instant-point du choc.*

Un énoncé analogue vaut pour les processus de désintégration ou de synthèse, et notamment pour l'émission ou l'absorption d'un photon par transition du précédent électron entre deux états d'énergies différentes, liés ou libres (ceci se peut, du fait de la présence du champ ambiant, et il faut inclure le cas de deux états électroniques non liés à énergies de signes opposés : création ou annihilation d'une paire dans le champ, avec absorption ou émission d'un photon).

Le précédent formalisme d'intégrales quadruples, porté dans le formalisme de Feynman, fournit directement l'amplitude attachée à la transition précédente, comme à celles d'ordres plus élevés (diffusion cohérente ou effet Raman, etc.). A titre d'exemple, écrivons l'élément de matrice pour les transitions électroniques du premier ordre. B_λ désignant le quadrivecteur de polarisation du photon, k_μ son impulsion-énergie, $\psi^a(x)$ et $\psi^b(x)$ les deux états de l'électron, l'application pure et simple de la règle de Feynman [9] donne l'expression suivante (non normée) pour l'amplitude de transition :

$$B_\lambda \iiiint_{-\infty}^{+\infty} e^{ik^\mu x_\mu} \bar{\psi}^a(x) \gamma^\lambda \psi^b(x) \, d\omega. \qquad (96)$$

Faisons sortir des ψ le facteur exponentiel en iWt : la précédente intégrale ne sera non nulle que si

$$k_4 + K_4^b - K_4^a = 0, \qquad (97)$$

et alors, toujours à un facteur près, elle se réduit à

$$B_\lambda \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{i\{\mathbf{k}.\mathbf{x} + (k_4 + K_4^b - K_4^a)x_4\}} \times \bar{\varphi}(\mathbf{x}, K_4^a) \gamma^\lambda \varphi(\mathbf{x}, K_4^b) \, d\mathbf{x}^3, \qquad (98)$$

ce qui est l'expression bien connue pour l'amplitude de transition par unité de temps dans l'émission-absorption dipolaire. Remarquons en passant que le formalisme de Feynman [9, n° 8], en plein accord avec celui de L. de Broglie [3, p. 45-64], ne distingue pas entre les cas du photon longitudinal et du photon transversal. M. L. de Broglie a montré que, dans sa théorie, la probabilité d'émission-absorption dipolaire d'un photon longitudinal est commandée par la masse propre du photon, et tend vers *zéro* en même temps que celle-ci [3, p. 45-64].

V.3. **Retour sur l'interprétation du cas général.** — Les intégrales quadruples (74) à (79) présentent, comme y a insisté par avance L. de Broglie [2, p. 301-307], le caractère paradoxal (mais très minkowskien) d'exprimer une physique sans évolution, puisque tout le devenir temporel des phénomènes est intégré d'un coup. Mais la théorie de la superquantification sous sa forme covariante relativiste, et nommément la théorie de Schwinger [17, § I et II] de la représentation de Heisenberg, de la nouvelle représentation d'interaction, et de leurs rapports mutuels, fournit aujourd'hui la réponse qu'on n'apercevait pas encore en 1934.

En représentation superquantifiée de Heisenberg, chacun des deux champs en interaction obéit à ses équations de particule plongée dans le champ de l'autre, et la fonction de répartition des nombres d'occupation est invariable. Ce n'est donc pas du fait d'un accident fâcheux que nous avons été obligés de traiter ce cas au moyen d'intégrales quadruples : c'est par essence que la représentation de Heisenberg est une représentation sans évolution, puisque par ailleurs la fonction de répartition des nombres d'occupation y est invariable.

Si nous voulons une représentation avec évolution, il faut, au moyen de la transformation unitaire de Schwinger [17, § II], passer en représentation d'interaction. Dans la représentation d'interaction pure, chaque champ obéit à ses équations de particule libre, et l'interaction est décrite au moyen d'un opérateur fonction d'instant-point agissant dans l'espace abstrait attaché aux nombres d'occupation, et faisant varier la fonction de répartition définie comme une fonctionnelle d'hypersurface du genre espace. C'est bien là une représentation avec évolution.

Physiquement, ce sont souvent les représentations mixtes, où une partie de l'interaction est décrite d'une manière et l'autre de l'autre, qui fournissent la réponse adéquate aux questions qu'on se pose. Par exemple, en appliquant les règles de Feynman pour écrire la formule (98), nous avons représenté la liaison de l'électron au noyau à la Heisenberg (en harmonie avec la notion de niveaux d'énergie arbitrairement fins et la quatrième relation d'incertitude) et l'interaction du même électron avec le champ des photons libres en représentation d'interaction (en harmonie avec les notions de transition électronique et d'émission-absorption de photons).

Comme autre exemple, considérons un effet Stark ou Zeeman. Deux points de vue sont possibles. On peut s'intéresser à l'altération du spectre naturel de l'atome par le champ perturbateur : alors, celui-ci doit être introduit dans l'équation d'onde de l'électron, et l'on est *ipso facto* en représentation de Heisenberg. L'on peut aussi s'intéresser aux transitions que le champ perturbateur induit entre les niveaux naturels de l'atome : alors, il faut se placer en représentation d'interaction.

Ceci nous montre une généralisation possible de la notion d'effet Stark-Zeeman : un atome est soumis à un champ électromagnétique arbitrairement variable, assez petit toutefois pour être considéré comme une perturbation. Deux problèmes peuvent être posés :

1° Altération du spectre naturel de l'atome par le champ perturbateur, y compris l'effet de quatrième relation d'incertitude : alors, c'est la représentation de Heisenberg, y compris les intégrales quadruples (74) à (79), qui s'impose.

2° Transitions induites par le champ perturbateur entre niveaux naturels de l'atome : alors, c'est la représentation d'interaction qui s'impose.

Ceci nous conduit finalement à la généralisation maxima possible des précédentes idées. Un électron, par exemple, est plongé dans un champ électromagnétique arbitrairement variable et, en outre, il est en interaction avec le champ des photons libres. On demande les amplitudes d'émission ou d'absorption de photons des différentes fréquences et directions, induites par la présence du champ ambiant.

Les transitions de l'électron se font entre solutions orthogonales de l'équation des ondes (85) définies à la manière « éternelle » (79). L'application de la règle de Feynman [9] sous sa forme en k fournit directement la réponse cherchée comme un « produit de composition »

$$B_\lambda \iiiint \bar{\zeta}^a(K)\gamma^\lambda\zeta^b(K+k)\,\mathrm{d}\tau, \qquad (99)$$

où l'impulsion-énergie k du photon est un quadrivecteur isotrope; un facteur de normalisation a été négligé.

VI. — Continuité entre les cas du corpuscule libre ou plongé dans un champ extérieur.

Cette continuité se démontre en deux temps.

VI.1. La remarque essentielle est la similitude de forme entre les seconds membres des formules (15) et (74) d'une part, (24) et (76) de l'autre.

Dans le cas du corpuscule libre, prenons quatre hypersurfaces du genre espace, σ_1 et σ_2 arbitrairement loin dans le passé, σ_3 et σ_4 arbitrairement loin dans le futur, et, par raison de symétrie, supposons que (σ_1, σ_4) et (σ_2, σ_3) soient respectivement deux hyperboloïdes à deux nappes centrés sur l'origine des coordonnées. Entre ces deux hyperboloïdes introduisons, comme au n° V.1, une distribution de sources-puits du ψ, impaire dans l'espace-temps et isotrope dans l'espace, faisant tomber à *zéro* le ψ avant σ_1 et après σ_4. Il suivra de là un étalement du spectre de la masse propre dans le 4-espace k, d'autant plus faible que σ_2 et σ_3 seront plus éloignées. σ_2 et σ_3 étant à distance finie, c'est la définition (79) de l'orthogonalité de deux ψ qui convient, mais, σ_2 et σ_3 étant repoussées à l'infini, c'est la définition (28) ou (56) qui prend sa place. Dans le 4-espace k, il y a continuité entre les définitions (79) et (28) de l'orthogonalité, et il en va donc de même dans le 4-espace x.

VI.2. La transformation de Schwinger [17, § II], qui permet de passer de la représentation d'interaction à la représentation de Heisenberg, est unitaire. Elle conserve donc l'orthogonalité de deux ψ entendue au sens quadridimensionnel (79).

Manuscrit reçu le 8 février 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Arnous E. — *J. Physique Rad.*, 1947, **8**, 87-93.
[2] Broglie L. de. — L'électron magnétique, Paris, 1934.
[3] Broglie L. de. — Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs, Paris, 1942.
[4] Costa de Beauregard O. — *J. Math. pures et appl.*, 1943, **22**, 151-161.
[5] Costa de Beauregard O. — La théorie de la Relativité restreinte, Paris, 1949.
[6] Costa de Beauregard O. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 810-816.
[7] Costa de Beauregard O. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 1357.
[8] Costa de Beauregard O. — *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 160.
[9] Feynman R. P. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 749-759 et 769-789.
[10] Franz W. — *Sitz. Math. Abt. Bay. Akad.*, 1935, **3**, 379 et suiv.
[11] Gordon W. — *Z. Physik*, 1928, **50**, 630.
[12] Kemmer N. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **173**, 91-116.
[13] Kofink W. — *Ann. Physik*, 1940, **38**, 565 et suiv.
[14] Lévy M. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **204**, 149.
[15] Potier R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 638, 855 et 1076; 1946, **223**, 651; 1947, **224**, 1332; 1948, **226**, 63 et 1690; 1948, **227**, 1146; 1949, **228**, 656; 1951, **232**, 1538, 1647 et 1736.
[15'] Potier R. — *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 688.
[16] Riesz M. — Actes du 10e Congrès des mathématiciens scandinaves, Copenhague, 1946, p. 123-131.
[17] Schwinger J. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1439-1461.
[18] Schwinger J. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 651-679.
[19] Schwinger J. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 664-679.
[20] Stueckelberg E. C. G. — *Arch. Sc. Phys. Nat.*, Genève, 1939, **56**, n° 1.

SPECTRE DE VIBRATION DES CRISTAUX PIÉZOÉLECTRIQUES.
V. SULFATE DE LITHIUM ET DE POTASSIUM

Par JEAN-PAUL MATHIEU, LUCIENNE COUTURE et HENRI POULET,
Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.

Sommaire. — Étude du spectre Raman et du spectre d'absorption infrarouge de monocristaux orientés. Variations de la fréquence et de l'intensité de certaines raies de diffusion avec l'orientation du cristal.

1. **Données sur la structure.** — Des cristaux dont la composition répond à la formule SO_4LiK s'obtiennent en évaporant à 18° C des solutions aqueuses contenant un mélange des deux sulfates dans les proportions correspondantes. Ils forment des prismes hexagonaux terminés d'un côté par des pyramides. Leur pouvoir rotatoire pour le jaune est 3,5 dg/mm dans la direction de l'axe sénaire; il peut exister, en principe, dans toute autre direction.

La structure des cristaux a été déterminée au moyen des rayons X [1]. Le groupe de symétrie est C_6^6—C 63; la maille contient deux molécules SO_4LiK. Les atomes S, Li, K et une famille d'atomes O ont la symétrie propre C_3; les trois autres atomes O la symétrie C_1. Les 39 oscillations fondamentales se répartissent entre quatre types de vibrations distincts par leur symétrie et désignés par A, E^-, E^+, B, dans la notation de Placzek [7] :

$$6A,\quad 6E^-,\quad 7E^+,\quad 7B.$$

Les vibrations A, E^-, E^+ sont actives dans la diffusion de la lumière, les vibrations A et E^- sont actives dans l'absorption. Les moments diffusants des vibrations A, E^-, E^+ sont reliés au champ électrique des ondes lumineuses excitatrices par des tenseurs de polarisabilité dérivés, dont les composantes ε satisfont à des conditions imposées par la symétrie. Les intensités des raies Raman sont déterminées par les coefficients des tableaux suivants :

TABLEAU I.

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{XX}^2 & \dots & \dots \\ \dots & \varepsilon_{YY}^2 & \dots \\ \dots & \dots & \varepsilon_{ZZ}^2 \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} \dots & \dots & \varepsilon_{ZX}^2 \\ \dots & \dots & \varepsilon_{YZ}^2 \\ \varepsilon_{ZX}^2 & \varepsilon_{YZ}^2 & \dots \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} \varepsilon_{XX}^2 & \varepsilon_{XY}^2 & \dots \\ \varepsilon_{XY}^2 & \varepsilon_{YY}^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

$$\varepsilon_{XX}^2 = \varepsilon_{YY}^2 \qquad \varepsilon_{ZX}^2 = \varepsilon_{YZ}^2 \qquad \varepsilon_{XX}^2 = \varepsilon_{YY}^2 = \varepsilon_{XY}^2$$

$$(A) \qquad (E^-) \qquad (E^+)$$

2. **Résultats expérimentaux.** — A. Les cristaux ont été taillés en forme de parallélépipèdes rectangles, dans deux orientations : les arêtes du premier sont OZ parallèle à l'axe sénaire, OX perpendiculaire à une face m (100) du prisme hexagonal, OY qui complète le trièdre; les arêtes du second forment un trièdre OZ'X'Y qui se déduit de OZXY par rotation de 45° autour de OY.

Nous avons étudié le spectre de diffusion des cristaux de la première taille, en donnant au trièdre OXYZ diverses orientations dans le trièdre trirectangle d'observation $Oxyz$ (Ox direction d'éclairement, Oy direction d'observation). Les cristaux taillés dans la seconde orientation avaient leurs axes OX' et OZ parallèles à Ox et Oy respectivement. On pouvait ainsi donner à l'angle θ, compris entre l'axe sénaire OZ et le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ $\left(|k| = \frac{1}{\Lambda}\right)$

TABLEAU II.

Fréquence ν (cm^{-1}).....	52	124	202	402	408	443	465
Intensité...............	m	$\varepsilon_{ZZ}^2 \simeq \varepsilon_{XX}^2$ mf	$\varepsilon_{ZZ}^2 > \varepsilon_{XX}^2$ m	m	var	var	mF
Type..................	E^+	A	A	E^+	E^-?	E^-	E^+

Fréquence ν (cm^{-1}).....	460-485	622 à 629	636	638 à 648	1 013
Intensité...............	mF	mF	F	m	$\varepsilon_{ZZ}^2 \simeq \varepsilon_{XX}^2$ TF; ε_{XY} F
Type..................	E^-	A	E^+	E^-	A
Fréquence ν (cm^{-1}).....	1 118	1 120	1 120,5	1 198	1 296
Intensité...............	var	F	ε_{ZZ}^2 F; ε_{XX}^2 f	var	f
Type..................	E^-	E^+	A	E^-	A?

des ondes élastiques qui produisent la diffusion de la lumière, une des valeurs 0, 45 ou 90°. On sait [6] que certaines particularités des spectres Raman des cristaux piézoélectriques dépendent de cet angle.

Le rayonnement excitateur ($\lambda = 4\,358$ Å du mercure) pouvait être polarisé, de façon que la vibration lumineuse eût la direction Oy ou Oz.

B. Les résultats concernant les spectres Raman sont donnés dans le tableau II (F, raie forte; m, moyenne; f, faible; var, variable).

On ne possédait jusqu'à présent que les données de Schaefer, Matossi et Aderhold [9] indiquant deux raies à 1010 et 1110 cm^{-1}.

C. Rappelons les résultats obtenus pour le spectre infrarouge de réflexion en lumière polarisée. L'étude en a été faite, entre 30 et 450 cm^{-1}, par Liebisch et Rubens [5]; entre 600 et 700 cm^{-1}, et entre 1000 et 1250 cm^{-1} par Schaefer et Schubert [8]. On a trouvé les nombres d'onde suivants pour les maximums du facteur de réflexion R (dont les valeurs pour-cent sont indiquées entre parenthèses).

Tableau III.

A...	127 (25)	370 (30)	628 (22)	1 144 (52)
E^-...	134 (25)	460 (22)	640 (25)	1 150 (56)

La figure 1 représente les valeurs de R, entre 300 et 700 cm^{-1}, pour les vibrations de type E^- normales à l'axe sénaire. On voit que les courbes en traits pleins, données par les auteurs, se raccordent en révélant l'existence, vers 460 cm^{-1}, d'un maximum de réflexion.

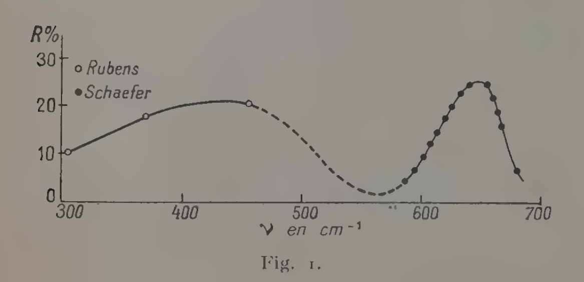


Fig. 1.

D. Nous avons étudié la transmission d'une lame de SO_4LiK parallèle à l'axe, épaisse de 0,03 mm environ, en lumière polarisée, au moyen d'un spectrographe de Perkin-Elmer muni de prismes de NaCl ou de CsBr [1]. Les minimums de transmission ont les nombres d'onde suivants :

Tableau IV.

A.	E^-	A.	E^-
–	464 (m)	1 150 (TF)	1 150 (TF)
625 (F)	625 (F)	–	1 205 (m)
968 (f)	968 (f)	–	1 270 (f)
1 013 (m)	–		

3. **Discussion des résultats**. — Comme dans tous les cristaux contenant des ions complexes, on peut diviser les oscillations fondamentales en deux classes.

A. Vibrations externes des ions les uns par rapport aux autres. — Elles se répartissent de la manière suivante entre les divers types :

Type.	Vibrations de translation.	Vibrations de rotation.
A	$3 - T_Z = 2$	1
E^-	$3 - T_\perp = 2$	1
E^+	3	1
B	3	1

Les trois vibrations de type A prévues par la théorie se trouvent à 124 cm^{-1} (Raman) ou 127 (infrarouge), à 202 (R) et 370 (ir). Cette dernière ne peut provenir de la vibration interne ν_4 (*cf.* B) qui ne peut donner qu'une raie de type E^-. Des deux vibrations de translation, que représente schématiquement la figure 2, celle qui correspond au schéma ν_5

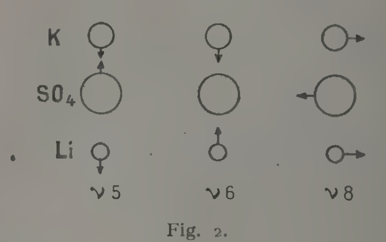


Fig. 2.

doit donner naissance à un moment dipolaire plus important et à un maximum d'absorption ou de réflexion plus intense que la vibration du schéma ν_6. Cette dernière doit, au contraire, produire des variations de polarisabilité plus fortes que ν_5 et, par suite, une raie Raman plus intense. D'autre part, la vibration de rotation ν_7 de type A, consistant en pivotements des ions SO_4 autour de l'axe OZ, doit produire un moment dipolaire et une variation de polarisabilité assez faibles. Deux interprétations sont alors possibles. La première serait

$$\nu_6 = 124, \qquad \nu_7 = 202, \qquad \nu_5 = 370.$$

[1] Nous remercions M. J. Lecomte, Directeur de Recherches, qui a obligeamment mis ces appareils à notre disposition.

La seconde admet qu'il se produirait, comme dans la calcite ou la dolomie [4], un couplage entre ν_7 et ν_5, donnant naissance aux bandes infrarouges à 127 et à 370 cm^{-1}; mais cette dernière devrait se manifester en diffusion. La raie Raman à 202 cm^{-1} correspondrait alors à ν_6 ($\varepsilon^2_{ZZ} > \varepsilon^2_{XX}$). Le maximum de réflexion à 134 cm^{-1} est vraisemblablement dû à la vibration dégénérée ν_8 (*fig.* 2).

B. Vibrations internes des ions SO_4. — La symétrie de ces ions n'étant plus que C_3 dans le cristal, au lieu de T_d en milieu isotrope, chacune des vibrations triples ν_3 et ν_4 (notation de Herzberg) se décompose en une vibration simple *s* et une double *d*. Compte tenu du couplage entre les deux ions de la maille, on parvient aux correspondances suivantes :

Ion T_d.	Ion C_3.	Ions dans le cristal.
ν_1	s	$A + B$
ν_2	d	$E^+ + E^-$
ν_3 et ν_4	$s + d$	$A + B + E^+ + E^-$

On classe facilement toutes les raies ainsi prévues. Dans le spectre Raman :

$$\nu_1 \to 1\,013, \quad \nu_2 \to 443 + 402,$$
$$\nu_3 \to 1\,120,5 + 1\,118 + 1\,120, \quad \nu_4 \to 622 + 638 + 636.$$

Dans le spectre du rayonnement infrarouge réfléchi :

$$\nu_3 \to 1\,144 + 1\,150, \quad \nu_4 \to 628 + 640.$$

Dans le spectre du rayonnement infrarouge transmis :

$$\nu_1 \to 1\,013, \quad \nu_3 \to 1\,150, \quad \nu_4 \to 625.$$

Toutes les vibrations actives dans l'ion libre se retrouvent dans les spectres du cristal. Les vibrations A et E^-, dérivées respectivement des vibrations ν_1 et ν_2, inactives en absorption dans l'approximation d'ordre zéro, donnent dans l'ion SO_4 déformé des moments dipolaires assez faibles pour ne pas se manifester dans le spectre de réflexion (tableau III). Cependant, la première se trouve dans le spectre du rayonnement transmis (tableau IV).

Le spectre de transmission donne sur les bandes fortes à 625 et à 1150 cm^{-1} des renseignements moins détaillés que le spectre de réflexion, ce dernier permettant de séparer les maximums de types A et E^-. C'est que, dans les conditions de résolution où nous avons opéré, les bandes de transmission sont larges, le rayonnement transmis étant privé à la fois des radiations absorbées et des radiations réfléchies sélectivement. On remarquera, au contraire, l'excellent accord entre les données de l'absorption et de la diffusion pour la bande à 1013 cm^{-1}, trop faible pour s'accompagner d'une réflexion sélective appréciable.

Les bandes d'absorption faibles à 968 et 1270 cm^{-1} sont vraisemblablement dues à des combinaisons; quant aux bandes à 464 et à 1205 cm^{-1}, nous les examinerons dans ce qui suit.

4. Anomalies du spectre de diffusion. — La théorie ordinaire des spectres de vibration ne rend pas compte de tous les détails du spectre Raman observé.

A. Les raies classées plus haut présentent diverses anomalies :

1° Variations de fréquence d'une raie due à un mode déterminé de vibration, suivant l'orientation du vecteur **k** dans le cristal. La fréquence dépend de l'angle θ défini au paragraphe 2.

$\theta°$	0	45	90
ν	629	626,5	622
ν	–	638,5	647,5

Ce genre d'anomalies n'a été observé jusqu'à présent que pour des raies qui se retrouvent également en absorption, donc de types A et E^- dans le cas actuel. Il a été interprété [6]. Les raies externes ne sont ici ni assez fines, ni assez fortes, pour que l'on ait pu déceler un effet de cette sorte.

2° Anomalies de polarisation. A la raie totalement symétrique 1013 cm^{-1} correspond un tenseur qui n'a pas seulement des termes diagonaux, mais encore un terme ε_{XY} de l'ordre du tiers de ε_{XX}, en en valeur absolue, et des termes ε_{YZ} et ε_{ZX} faibles, mais non nuls. Les cas de ce genre sont nombreux.

3° Variations de l'intensité des coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé avec l'orientation du vecteur **k** dans le cristal. Le coefficient ε^2_{ZX} de la raie à 638 cm^{-1}, dont la fréquence est variable, a une valeur variable : la raie disparaît pour $\theta = 0$. Le même fait s'observe pour la raie à 443 cm^{-1}, qui ne change pas de fréquence

$\theta°$	0	45	90
ε^2_{ZX}	–	m	F

B. Il existe dans le spectre des raies supplémentaires à 408, 460, 465, 1198 et 1296 cm^{-1}. Cette dernière est peut-être l'harmonique de 636 cm^{-1}, mais l'origine et le comportement des autres méritent discussion.

1° Les raies à 408, 1118 et 1198 cm^{-1} présentent le même genre d'anomalies, résumées dans le tableau V.

Ces observations peuvent s'interpréter en modifiant la théorie ordinaire de la façon suivante. Les vibrations pour lesquelles les coefficients ε_{YZ} et ε_{ZX} ne sont pas nuls sont du type E^-. Il leur correspond deux coordonnées normales vectorielles orthogonales [2] situées dans le plan XOY, soient q_X et q_Y,

les tenseurs de polarisabilité dérivés étant [3]

$$[T]_X = \begin{vmatrix} \dots & \dots & \varepsilon_1 \\ \dots & \dots & \varepsilon_2 \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \qquad [T]_Y = \begin{vmatrix} \dots & \dots & -\varepsilon_2 \\ \dots & \dots & \varepsilon_1 \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Dans la théorie ordinaire, la dégénérescence double conduit au tableau d'intensités E^- du tableau I, avec $\varepsilon_{ZX} = \varepsilon_{YZ} = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2$. Mais si l'on tient compte de la longueur d'onde finie ($\mathbf{k} \neq 0$)

TABLEAU V.

Cas d'étude [2].		3.	4.	5.	6.
Trièdre d'observation...		xyz	xyz	xyz	xyz
Trièdre cristallin......		XZY	YZX	XYZ	YXZ
Raie 408	ε^2_{YZ}.......	f	o	f	–
	ε^2_{ZX}.......	o	f	f	–
Raie 1118	ε^2_{YZ}.......	m	mf	–	–
	ε^2_{ZX}.......	mf	m	–	–
Raie 1198	ε^2_{YZ}.......	o	m	m	m
	ε^2_{ZX}.......	m	o	m	m

des ondes élastiques qui portent les vibrations, la direction de $\mathbf{k}$ est privilégiée et les deux coordonnées normales que l'on doit choisir sont, l'une perpendiculaire à $\mathbf{k}$ dans le plan XOY ($q' = q^{(t)}$, la vibration correspondante étant transversale), l'autre q'' dirigée suivant la projection de $\mathbf{k}$ sur ce plan (la vibration faisant avec $\mathbf{k}$ un angle égal à $90° - \theta$). Dans les cas d'étude 3 et 4 du tableau V, $\theta = 45°$,

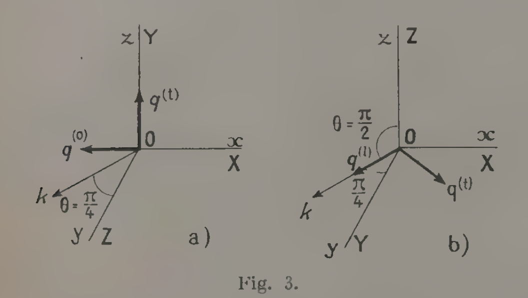


Fig. 3.

$q'' = q^{(0)}$ est oblique (*fig.* 3*a* pour le cas 3). Dans les cas 5 et 6, $\theta = 90°$, $q'' = q^{(l)}$ est longitudinale (*fig.* 3*b* pour le cas 5). Pour la raie 408 cm^{-1}, les résultats expérimentaux fournissent les relations suivantes :

Cas 3 :

$$q^{(t)} = q_Y, \qquad q^{(0)} = q_X,$$

$$\varepsilon^2_{YZ} = \varepsilon_1^{(t)2} + \varepsilon_2^{(0)2} = f, \qquad \varepsilon^2_{ZX} = \varepsilon_1^{(0)2} + \varepsilon_2^{(t)2} = 0.$$

Cas 4 :

$$q^{(t)} = q_X, \qquad q^{(0)} = q_Y,$$

$$\varepsilon^2_{YZ} = \varepsilon_1^{(0)2} + \varepsilon_2^{(t)2} = 0, \qquad \varepsilon^2_{ZX} = \varepsilon_1^{(t)2} + \varepsilon_2^{(0)2} = f.$$

Cas 5 et 6 :

$$q^{(l)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_X + q_Y), \qquad q^{(t)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_X - q_Y),$$

$$\varepsilon^2_{YZ} = (\varepsilon_1^{(l)} + \varepsilon_2^{(l)})^2 + (\varepsilon_2^{(l)} - \varepsilon_1^{(l)})^2 = f,$$

$$\varepsilon^2_{ZX} = (\varepsilon_1^{(l)} - \varepsilon_2^{(l)})^2 + (\varepsilon_1^{(l)} + \varepsilon_2^{(l)})^2 = f.$$

On peut satisfaire à ces relations en posant, soit $\varepsilon_1^{(l)2} = f$, tous les autres coefficients étant nuls; soit $\varepsilon_2^{(0)2} = f$ et $\varepsilon_2^{(l)2} = f$, tous les autres coefficients étant nuls. Dans les deux hypothèses, on est conduit, comme dans les cas examinés en A, 3°, à admettre une variation de l'intensité des coefficients ε avec l'orientation de $\mathbf{k}$ dans le cristal. Des considérations analogues s'appliquent aux raies 1118 et 1198 cm^{-1}; on pourrait avoir, par exemple, pour la première $\varepsilon_1^{(l)2} = \text{m}$, $\varepsilon_2^{(l)2} = \text{mf}$, tous les autres coefficients étant nuls, et pour la seconde $\varepsilon_2^{(l)2} = \text{m}$, seul différent de zéro.

L'origine des raies 408 et 1198 cm^{-1} n'est pas expliquée. La seconde se trouve (à 1205 cm^{-1}) dans le spectre d'absorption, ce qui confirme son attribution au type E^-.

2° Le groupe de raies situé au voisinage de 470 cm^{-1} peut être regardé comme formé d'une raie E^+ normale et d'une raie E^- présentant certaines anomalies : sa fréquence varierait en fonction de θ. Pour $\theta = 0$, on ne trouve qu'une raie à 464 cm^{-1} et l'on ne peut savoir s'il s'agit de la seule raie E^+; pour $\theta = 45°$, la raie E^- est à 466 cm^{-1}; pour $\theta = 90°$, on trouve une bande s'étendant de 460 à 485 cm^{-1} dont le tableau d'intensités correspond au type E^-. Il pourrait s'agir d'une séparation incomplète d'une composante longitudinale et d'une composante transversale d'une raie E^-, car ces deux composantes ont la même polarisation. Il faudrait alors admettre que pour $\theta \leq 45°$, elles sont confondues. La vibration qui donne naissance à cette raie est active en absorption : on lui doit la maximum de réflexion et le minimum de transmission observés vers 460 cm^{-1} en accord avec le fait que seules les vibrations actives en absorption donnent des raies Raman dont la fréquence est variable.

Quant à l'origine des raies précédentes, il semble qu'on doive la chercher dans des combinaisons entre fréquences internes du groupe ν_2 et certaines fréquences externes. Celles-ci ne peuvent être du type A, car les fréquences des raies de ce type sont trop élevées (§ 3.A). Parmi les combinaisons possibles, on a

$$E^- \times B \rightarrow E^+, \qquad E^+ \times B \rightarrow E^-,$$

$$E^- \times E^+ \rightarrow 2B + E^-.$$

Elles feraient intervenir des fréquences externes E ou B, inconnues ou inactives.

Manuscrit reçu le 30 avril 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] BRADLEY A. J. — *Phil. Mag.* 1925, **49**, 1225.
[2] COUTURE L. — *Ann. Phys.*, 1947, **2**, 5.
[3] COUTURE L. et MATHIEU J. P. — *J. Physique Rad.*, 1945, **6**, 314.
[4] KASTLER A. — *Proc. Indian Acad. Sc.*, A, 1948, **28**, 349.
[5] LIEBISCH T. et RUBENS H. — *Sitz. Pr. Akad. Wiss. Berlin*, 1919, p. 876.
[6] MATHIEU J. P. et COUTURE L. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 271.
[7] PLACZEK G. — *Handbuch der Radiologie*, 1932, VI, **2**, Leipzig.
[8] SCHAEFER C. et SCHUBERT M.—*Ann. Physik*, 1916, **50**, 283.
[9] SCHAEFER C., MATOSSI F. et ADERHOLD K. — *Z. Physik*, 1930, **65**, 289.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, OCTOBRE 1955, PAGE 785.

LIMITES DE LA POLARISATION D'UN SYSTÈME ATOMIQUE SOUMIS A UN CHAMP RADIOÉLECTRIQUE

Par CLAUDE BLOCH et ALBERT MESSIAH,
C. E. N. de Saclay (Seine-et-Oise).

Sommaire. — Les populations des états d'un système atomique plongé dans un thermostat et soumis à un champ radioélectrique dépendent du mécanisme de relaxation. On montre que même en l'absence de tout renseignement sur ce mécanisme on peut indiquer des limites assez étroites entre lesquelles doit rester la distribution des populations. Les résultats généraux sont appliqués, à titre d'exemple, à l'effet Overhauser dans un ion paramagnétique.

Lorsqu'un système atomique est en équilibre thermodynamique avec un thermostat, les populations de ses différents niveaux suivent la loi bien connue de Boltzmann; elles ne dépendent que de l'énergie des niveaux et de la température du thermostat. Si l'on applique un champ radioélectrique capable de provoquer des transitions entre certains des niveaux du système, on détruit l'équilibre thermique du système avec le thermostat. Au bout d'un temps, suffisamment long, le système atteint un état stationnaire dans lequel les populations ne dépendent plus seulement des énergies des niveaux et de la température du thermostat, mais aussi de l'intensité de la radiofréquence et des interactions entre le système et le thermostat responsables de la relaxation. L'action de la radiofréquence se traduit en premier lieu par une égalisation plus ou moins complète des populations des niveaux en résonance, mais ce n'est pas son seul effet; la répartition des populations est généralement modifiée dans son ensemble. En particulier, l'inégalité des populations de certains niveaux peut se trouver considérablement renforcée. Dans l'effet Overhauser [1], par exemple, la saturation de la résonance électronique augmente considérablement la polarisation du spin nucléaire. Ces effets d'amplification présentent un grand intérêt car ils peuvent conduire à des possibilités d'orientation des noyaux sans avoir à abaisser exagérément la température. La polarisation dépend intimement des interactions du système avec le thermostat; toutefois, nous allons montrer qu'elle ne peut dépasser certaines limites qui peuvent être indiquées de façon précise quel que soit le mécanisme de relaxation lorsque les niveaux d'énergie du système et la température du thermostat sont donnés. L'existence de ces limites est facile à comprendre intuitivement. L'action de la radiofréquence est essentiellement une tendance à la réduction des inégalités de population; et l'on peut dire grossièrement parlant que l'écart entre les valeurs de certaines populations n'augmente que dans la mesure où l'écart entre certaines autres diminue.

Au paragraphe 1, nous précisons les conditions du problème et nous donnons les équations auxquelles obéissent les populations.

Au paragraphe 2, nous discutons le cas le plus simple où deux niveaux seulement sont mis en résonance. Les inégalités (9) constituent l'ensemble des restrictions auxquelles sont soumises les populations lorsque la résonance est saturée.

Le paragraphe 3 traite le cas général où plusieurs résonances sont saturées simultanément, soit parce qu'elles ont la même fréquence, soit parce que le champ radioélectrique comprend plusieurs fréquences. Les restrictions correspondantes sont données par le théorème I.

Dans la pratique, on n'observe pas directement les populations, mais seulement les valeurs de certaines fonctions des populations. La recherche des valeurs extrêmes que peut prendre une fonction des populations fait l'objet du paragraphe 4. Le problème dépend évidemment de la nature de la fonction, et pour pouvoir énoncer un résultat général nous nous bornons aux fonctions monotones homogènes et de degré zéro des populations. A titre d'exemple, nous indiquons la valeur maximum de la polarisation nucléaire d'un ion paramagnétique placé dans un champ magnétique fort lorsque certaines des résonances électroniques sont saturées.

Les résultats précédents sont valables en l'absence de tout renseignement sur le mécanisme de relaxation. Si l'on possède certains renseignements, par exemple si l'on sait que certaines des probabilités de transition sont pratiquement nulles, on doit pouvoir indiquer des restrictions plus serrées que celles qui ont été données. Nous n'avons pas pu trouver la forme générale de ces restrictions supplémentaires. Certains résultats particuliers que nous indiquons au paragraphe 5 peuvent cependant être utiles. Nous les appliquons à titre d'exemple au cas de l'ion paramagnétique du paragraphe 4.

Pour alléger l'exposé, toutes les démonstrations purement mathématiques ont été renvoyées en Appendices.

1. Les équations d'évolution du système.

— Nous considérons le système S en contact avec le thermostat de température T. Ce système possède N niveaux d'énergie E_α [1].

En l'absence de radiofréquence, les populations p_α de ces niveaux satisfont les équations

$$\frac{\mathrm{d}p_\alpha}{\mathrm{d}t}=\sum_\beta (p_\beta g_\beta - p_\alpha g_\alpha) W_{\alpha\beta} \qquad (\alpha = 1, 2, \ldots, N), \quad (1)$$

où la sommation porte sur tous les états β différents de α et où

$$g_\alpha = \exp\left(\frac{E_\alpha}{kT}\right). \quad (1)$$

Les *coefficients positifs symétriques* $W_{\alpha\beta}$ dépendent du mécanisme de relaxation $g_\alpha W_{\alpha\beta}$ est la probabilité de transition par unité de temps de α à β due à l'interaction de S avec le thermostat, alors que $g_\beta W_{\alpha\beta}$ est la probabilité par unité de temps de β à α.

Nous serons amenés à considérer le « *diagramme des interactions* ». On appelle ainsi la figure obtenue en représentant chaque niveau par un point sur un graphique et en joignant par un trait tous les couples de points α, β tels que $W_{\alpha\beta}$ ne soit pas nul.

On peut montrer que la condition nécessaire et suffisante pour que les populations p_α tendent lorsque $t \to \infty$ vers la répartition correspondante à l'équilibre thermique

$$p_\alpha \propto \exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right),$$

quelles que soient les conditions initiales, est que le *diagramme des interactions soit connexe* [2]. Nous supposerons cette condition toujours satisfaite.

Dans la pratique, la distinction précise entre système et thermostat, demande quelques précautions :

(A) L'évolution du thermostat ne doit être pratiquement pas affectée par la présence de S. Pour cela, le thermostat doit posséder un nombre suffisamment grand de degrés de liberté et sa conductibilité thermique doit être assez élevée pour que toute énergie échangée avec S se répartisse rapidement entre les divers degrés de liberté sans provoquer un échauffement (ou un refroidissement) important du thermostat, même au voisinage de S. Pour respecter cette condition, on peut être amené à inclure dans le système S les parties de son environnement qui lui seraient trop fortement couplées.

(B) Les équations (I) proviennent du traitement de l'interaction du thermostat sur S par une méthode de perturbation, et cette interaction doit être assez petite pour que cette approximation soit justifiée.

Lorsque le système est en plus soumis à un (ou plusieurs) champ (s) de radiofréquence, les équations d'évolution deviennent

$$\frac{\mathrm{d}p_\alpha}{\mathrm{d}t}=\sum_\beta [(g_\beta p_\beta - g_\alpha p_\alpha) W_{\alpha\beta} + (p_\beta - p_\alpha) K_{\alpha\beta}], \quad (\text{II})$$

où les quantités $K_{\alpha\beta}$ sont les probabilités de transition par unité de temps de α vers β et vice versa sous l'action de la radiofréquence. Elles dépendent de l'intensité et de la fréquence du champ radioélectrique et de la largeur de la résonance. En particulier, $K_{\alpha\beta}$ n'est différent de zéro que si $|E_\alpha - E_\beta| - \hbar\omega$, où ω est l'une des fréquences présentes dans le champ radioélectrique, est nul ou de l'ordre de la largeur de la résonance $\alpha \leftrightarrow \beta$.

Les équations (II) ne sont valables que si des conditions analogues aux conditions (A) et (B) sont remplies :

(A′) La radiofréquence doit être assez faible pour ne pas créer, même localement, un échauffement important du thermostat.

[1] Dans ce qui suit, nous supposerons pour simplifier l'écriture que les niveaux E_α ne sont pas dégénérés. Si E_α était n_α fois dégénéré il suffirait de remplacer (1) par

$$g_\alpha = \frac{1}{n_\alpha} \exp\left(\frac{E_\alpha}{kT}\right).$$

[2] On dit qu'un diagramme est connexe lorsqu'il est possible de passer d'un point quelconque du diagramme à tout autre point en suivant les traits du diagramme.

(B′) L'interaction de la radiofréquence avec le système S doit pouvoir être traitée comme une perturbation.

La description du système que nous avons adoptée ici présente une autre limitation importante : elle ignore les relations de phase entre états. Pour tenir compte des effets de cohérence qui jouent un rôle essentiel dans l'induction nucléaire, par exemple, il faudrait introduire la matrice densité [2]. Ici, nous ne nous intéresserons qu'aux variations séculaires des populations et notamment à la distribution stationnaire atteinte au bout d'un temps très long ([3]); et les équations (II) seront suffisantes.

Nous poserons

$$S_{\alpha\beta} = W_{\alpha\beta}\, g_\beta + K_{\alpha\beta} \quad (\alpha \neq \beta). \tag{2}$$

A l'équilibre, les populations p_α satisfont les N équations

$$\sum_{\beta \cdot \alpha} (S_{\alpha\beta}\, p_\beta - S_{\beta\alpha}\, p_\alpha) = 0 \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, N). \tag{III}$$

Quelles que soient les valeurs numériques précises des $W_{\alpha\beta}$, nous savons qu'ils sont tous positifs ou nuls et ont un diagramme connexe; il en résulte que les $S_{\alpha\beta}$ possèdent aussi cette propriété :

$$S_{\beta\alpha} \geq 0, \quad \text{et le diagramme des } S_{\alpha\beta} \text{ est connexe.} \tag{III′}$$

Les systèmes d'équations linéaires homogènes du type (III) dont les coefficients satisfont les conditions (III′) joueront un rôle fondamental dans ce travail. Nous démontrons dans l'Appendice A — et c'est physiquement évident — qu'un tel système possède une et une seule solution et que les N quantités p_α définies à une constante près qui constituent cette solution sont toutes de même signe.

2. Égalisation de deux populations. — Nous allons d'abord traiter le cas où la radiofréquence n'agit qu'entre deux niveaux $\alpha = 1$ et 2. Tous les $K_{\alpha\beta}$ sont donc nuls sauf $K_{12} = K_{21}$. Supposons $g_1 < g_2$ pour fixer les idées.

Il est toujours possible de résoudre (Appendice B) les $(N - 2)$ dernières équations ($\alpha = 3, 4, \ldots, N$) du système (III) en fonction de p_1 et p_2. Il vient

$$p_\alpha g_\alpha = A_\alpha p_1 g_1 + B_\alpha p_2 g_2; \tag{3}$$

où les A_α et B_α sont des nombres positifs tels que

$$A_\alpha + B_\alpha = 1, \quad (0 \leq A_\alpha,\ B_\alpha \leq 1). \tag{4}$$

En substituant ces expressions dans l'une ou l'autre des deux premières équations, on obtient

$$(p_1 g_1 - p_2 g_2)\, w_{12} + K_{12}(p_1 - p_2) = 0; \tag{5}$$

où

$$w_{12} = W_{12} + \sum_{\alpha=3}^{N} A_\alpha W_{\alpha 2} = W_{12} + \sum_{\alpha=3}^{N} B_\alpha W_{\alpha 1}. \tag{6}$$

La quantité w_{12} peut être interprétée comme une probabilité *totale* de transition de 1 à 2 sous l'action du thermostat. Elle est en effet la somme de la probabilité de transition directe W_{12} et de termes correspondant aux transitions par l'intermédiaire des autres niveaux de S.

Les équations (3) et (5) permettent de trouver facilement les populations à une constante près :

$$p_\alpha \propto \frac{1}{g_\alpha}\left[1 + \frac{K_{12}}{w_{12}}\, \frac{g_1 A_\alpha + g_2 B_\alpha}{g_1 + g_2}\right]. \tag{7}$$

Cette expression s'applique aussi bien aux populations p_1 et p_2 si l'on fait la convention

$$A_1 = 1, \qquad A_2 = 0. \tag{4′}$$

La constante de proportionnalité s'obtient à l'aide de la condition de normalisation

$$\sum_{\alpha=1}^{N} p_\alpha = \mathcal{N}, \tag{7′}$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre total de systèmes S.

A la limite où l'intensité de la radiofréquence est très grande par rapport au terme de relaxation

$$K_{12} \gg w_{12},$$

les populations atteignent les *valeurs de saturation* que nous désignerons toujours dans la suite par q_α :

$$q_\alpha \propto \frac{1}{g_\alpha}(g_1 A_\alpha + g_2 B_\alpha). \tag{8}$$

Alors qu'en l'absence de radiofréquence la distribution des populations ne dépendait que des g_α, elle dépend maintenant aussi des $W_{\alpha\beta}$ c'est-à-dire du mécanisme de relaxation. A défaut de renseignements sur ce mécanisme, on peut chercher à quelles restrictions la distribution des populations est soumise, lorsque les interactions $W_{\alpha\beta}$ peuvent prendre toutes valeurs *a priori* acceptables, c'est-à-dire non négatives et formant un diagramme connexe. Or, lorsque les $W_{\alpha\beta}$ varient arbitrairement dans ces limites, les $A_\alpha (\alpha = 3, 4, \ldots, N)$ prennent toutes les valeurs comprises entre 0 et 1. En effet, à tout jeu de valeurs arbitrairement données aux A_α correspond au moins un jeu d'interactions formant un diagramme connexe : celui où les $W_{\alpha\beta}$ sont tous nuls sauf $W_{\alpha 1}$ et $W_{\alpha 2}$ et où

$$\frac{W_{\alpha 1}}{W_{\alpha 2}} = \frac{A_\alpha}{1 - A_\alpha} = \frac{A_\alpha}{B_\alpha} \qquad (\alpha = 3, 4, \ldots, N).$$

([3]) Même au bout d'un temps infini, les populations continuent à fluctuer autour de leurs valeurs moyennes avec une période égale à celle de la radiofréquence. Les équations (II) donnent seulement les valeurs moyennes des populations.

Par conséquent, les seules limites imposées aux populations sont exprimées par les relations (7) où les coefficients A_α et B_α prennent toutes valeurs compatibles avec les conditions (4) et (4') et où $\frac{K_{12}}{w_{12}}$ peut varier de o à $+\infty$.

A la saturation, en particulier, les populations q_α vérifient les relations

$$\frac{g_1}{g_\alpha} \leq \frac{q_\alpha}{q_0} \leq \frac{g_2}{g_\alpha} \qquad (\alpha = 3, 4, \ldots, N); \qquad (9)$$

où nous avons posé

$$q_0 = q_1 = q_2;$$

et ces restrictions sont les seules auxquelles les populations soient soumises.

A titre d'application, examinons la variation du rapport de deux populations p_α et p_β en fonction de l'intensité de la radiofréquence. L'équation (7) montre que $\frac{p_\alpha}{p_\beta}$ est une *fonction monotone* de l'intensité K_{12}. Égal à $\frac{g_\beta}{g_\alpha}$ à l'équilibre thermique en l'absence de radiofréquence, le rapport $\frac{p_\alpha}{p_\beta}$ atteint sa valeur extrême $\frac{q_\alpha}{q_\beta}$ lorsque la résonance est saturée. Des conditions (9) on déduit immédiatement que $\frac{q_\alpha}{q_\beta}$ et $\frac{g_\beta}{g_\alpha}$ sont liés par les inégalités

$$\frac{g_1}{g_2}\frac{g_\beta}{g_\alpha} \leq \frac{q_\alpha}{q_\beta} \leq \frac{g_2}{g_1}\frac{g_\beta}{g_\alpha}. \qquad (10)$$

Les limitations de $\frac{q_\alpha}{q_\beta}$ seraient encore plus serrées si les deux niveaux α et β comprenaient l'un des niveaux 1 et 2 mis en résonance.

On peut établir facilement un résultat analogue pour les populations totales $\sum_{(i)} p_\alpha$ et $\sum_{(j)} p_\beta$ de deux groupes de niveaux (i) et (j). On trouve que la valeur de $\frac{\sum_{(i)} p_\alpha}{\sum_{(j)} p_\beta}$ s'éloigne continuellement de sa valeur à l'équilibre thermique

$$\left(\frac{\sum_{(i)} p_\alpha}{\sum_{(j)} p_\beta}\right)_T = \frac{\sum_{(i)} \frac{1}{g_\alpha}}{\sum_{(j)} \frac{1}{g_\beta}},$$

lorsque l'intensité K_{12} augmente. La valeur limite à la saturation $\frac{\sum_{(i)} q_\alpha}{\sum_{(j)} q_\beta}$ satisfait les inégalités

$$\frac{g_1}{g_2}\left(\frac{\sum_{(i)} p_\alpha}{\sum_{(j)} p_\beta}\right)_T \leq \frac{\sum_{(i)} q_\alpha}{\sum_{(j)} q_\beta} \leq \frac{g_2}{g_1}\left(\frac{\sum_{(i)} p_\alpha}{\sum_{(j)} p_\beta}\right)_T. \qquad (11)$$

Ici encore, on aurait des limites plus serrées si les groupes (i) et (j) comprenaient l'un des niveaux 1 et 2.

Le résultat précédent peut être appliqué dans le cas où le groupe (j) comprend tous les niveaux. On a alors

$$\left(\sum_{(j)} p_\beta\right)_T = \sum_{(j)} q_\beta = \mathfrak{N},$$

et les inégalités (11) montrent que la population d'un niveau ou d'un groupe de niveaux est multipliée par un facteur compris entre $\frac{g_1}{g_2}$ et $\frac{g_2}{g_1}$ lorsque l'intensité de la radiofréquence passe de zéro à l'infini. On obtient des limites plus serrées pour la limite commune q_0 à la saturation des populations p_1 et p_2; nous nous contenterons de donner le résultat

$$\frac{p_{2T}}{\mathfrak{N}} < \frac{p_{2T}}{\mathfrak{N} + p_{2T} - p_{1T}} \leq \frac{q_0}{\mathfrak{N}} \leq \frac{p_{1T}}{\mathfrak{N} + p_{1T} - p_{2T}} < \frac{p_{1T}}{\mathfrak{N}},$$

où p_{1T} et p_{2T} sont les populations des niveaux 1 et 2 en l'absence de radiofréquence. On voit donc qu'il n'est pas possible que deux niveaux mis en résonance puissent se vider complètement, contrairement à l'interprétation proposée par Honig pour expliquer les résultats d'une expérience de résonance paramagnétique sur l'arsenic [3].

3. **Inégalités dans le cas général.** — Lorsque plusieurs couples de niveaux ont la même fréquence de résonance, ou lorsqu'on soumet le système à plusieurs champs de radiofréquence les populations de plusieurs groupes de niveaux peuvent être égalisés simultanément. Supposons donc que les niveaux du système S se répartissent en l groupes comportant $n_1, n_2, \ldots, n_j, \ldots, n_l$ niveaux individuels respectivement et que l'application du champ de radiofréquence tende à égaliser entre elles les populations de chaque groupe. Certains « groupes de niveaux » peuvent ne comporter qu'un seul niveau; ainsi le problème traité au paragraphe précédent est un cas particulier du problème que nous abordons maintenant. Dans tout ce qui suit, nous ne nous intéresserons qu'aux valeurs de *saturation* des populations. Dans ce cas les populations des n_j niveaux d'un groupe donné (j) sont toutes égales

ntre elles : nous désignons par q_j leur valeur commune. En additionnant membre à membre es n_j équations (III) relatives aux niveaux de hacun des groupes, nous obtenons l équations qui uffisent à déterminer les l populations q_j; dans ette opération tous les termes de radiofréquence 'éliminent et le système d'équations obtenu ne épend plus que des coefficients de relaxation $W_{\alpha\beta}$. l vient

$$\sum_{j\neq i}(T_{ij}q_j - T_{ji}q_i) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, l). \qquad \text{(IV)}$$

ù

$$T_{ij} = \sum_{\alpha=(i)}\sum_{\beta=(j)} S_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha=(i)}\sum_{\beta=(j)} W_{\alpha\beta}\, g_\beta. \qquad (12)$$

Dans l'expression (12), la sommation sur l'indice α 'étend aux niveaux du groupe (i), la sommation ur l'indice β à ceux du groupe (j). La condition de ormalisation (7′) s'écrit

$$\sum_{i=1}^{l} n_i q_i = \mathcal{N}. \qquad (13)$$

Les coefficients T_{ij} sont comme les coefficients $W_{\alpha\beta}$ ositifs ou nuls. Nous sommes amenés à considérer e *diagramme des interactions* T_{ij} où chaque roupe (j) de niveaux est représenté par un seul oint et où deux points i, j sont reliés par un trait u non suivant que $T_{ij} > 0$ ou $T_{ij} = 0$. Comme elui des $W_{\alpha\beta}$, le diagramme des T_{ij} est connexe. Par conséquent, le système (IV) a les mêmes proriétés que le système (III) : il possède une solution nique et les l quantités q_i définies à une constante rès, qui constituent cette solution, ont toutes le même signe; la condition (13) permet de fixer la onstante.

La distribution stationnaire dépend des valeurs es divers coefficients de relaxation par l'intermédiaire des T_{ij}. Nous nous proposons de déterminer dans quelles limites varient les populations orsque les coefficients de relaxation $W_{\alpha\beta}$ varient rbitrairement tout en restant positifs ou nuls et en ormant un diagramme connexe.

Soient Γ_i et γ_i le plus grand et le plus petit respecivement des n_i facteurs g_α relatifs aux niveaux d'un même groupe (i). Il est clair, d'après la défiition (12) des T_i que ces derniers peuvent prendre outes les valeurs satisfaisant les conditions suiantes :

$$T_{ij} \geq 0 \qquad \text{(diagramme des interactions } T_{ij} \text{ connexe)}; \qquad (14\,a)$$

$$\frac{\gamma_j}{\Gamma_i} \leq \frac{T_{ij}}{T_{ji}} \leq \frac{\Gamma_j}{\gamma_i}. \qquad (14\,b)$$

Si les groupes (i) et (j) ne comportent chacun qu'un eul niveau,

$$\Gamma_i = \gamma_i = g_i, \qquad \Gamma_j = \gamma_j = g_j,$$

et la condition (14 b) devient

$$\frac{T_{ij}}{T_{ji}} = \frac{g_j}{g_i}.$$

En dehors de ce cas, le rapport $\frac{T_{ij}}{T_{ji}}$ peut varier dans des limites d'autant plus larges que les niveaux dont les populations sont égalisées par la radiofréquence sont plus écartés en énergie.

Nous allons maintenant définir un *diagramme des populations* de la manière suivante : sur un graphique où chaque groupe de niveaux est représenté par un point, on lie par un trait tous les couples de points (i), (j) tels que

$$\frac{\gamma_j}{\Gamma_i} \leq \frac{q_i}{q_j} \leq \frac{\Gamma_j}{\gamma_i}. \qquad (15)$$

L'intérêt de ces diagrammes réside dans le théorème suivant dont nous donnons la démonstration à l'Appendice C et qui constitue le résultat essentiel de ce travail.

Théorème I. — *Quel que puisse être le mécanisme de relaxation, le diagramme des populations est nécessairement connexe. Réciproquement, toute distribution de populations dont le diagramme est connexe peut être obtenue pour certaines valeurs des coefficients de relaxation* $W_{\alpha\beta}$.

Ce théorème fixe *a priori* les limites entre lesquelles peuvent varier les populations q_i lorsque le mécanisme de relaxation n'est pas spécifié. A chaque diagramme est associé un système d'inégalités : si deux populations i, j sont liées, elles satisfont l'inégalité (15), sinon

$$\frac{q_i}{q_j} < \frac{\gamma_j}{\Gamma_i} \qquad \text{ou} \qquad \frac{q_i}{q_j} > \frac{\Gamma_j}{\gamma_i}.$$

D'après le théorème I, les populations q doivent satisfaire l'une au moins des suites d'inégalités obtenues en considérant tous les diagrammes connexes.

En raison du rôle prépondérant joué par les diagrammes de populations dans cette étude, nous allons introduire quelques définitions et propriétés qui permettent de les analyser et de les classer.

a. Liens essentiels, points essentiels. — Sur un diagramme connexe, un lien est essentiel s'il n'est pas possible de le rompre sans que le diagramme cesse d'être connexe (exemple : lien 4-5 de la figure 1 b). Un point est essentiel, si l'on ne peut le supprimer sans que le diagramme cesse d'être connexe (exemple : point 5 de la figure 1 b).

b. Diagramme connexe minimum. — C'est un diagramme dont tous les liens sont essentiels (exemple : *fig.* 1 c et 1 d). Tout diagramme connexe contient au moins un sous-diagramme connexe

minimum : ainsi le diagramme 1 *b* contient les sous-diagrammes 1 *c* et 1 *d*.

Dans l'application du théorème I il suffit de considérer les diagrammes connexes minima, à condition de n'associer à chacun d'eux que les inégalités (15) correspondant à chaque lien et de

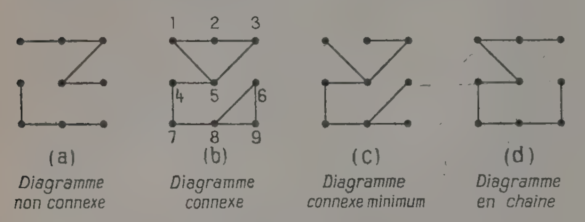


Fig. 1. — Exemples de diagrammes.

n'imposer aucune restriction au rapport de deux populations non liées. En effet, imposer aux populations de satisfaire le système d'inégalités ainsi associé à un diagramme connexe minimum (M) donné, équivaut à imposer à leur diagramme d'être l'un quelconque des diagrammes connexes ayant (M) comme sous-diagramme.

c. Points simples, points multiples. — Un point, une population sont simples si le groupe de niveaux qui leur correspond ne comprend qu'un seul niveau. Ils sont multiples dans le cas contraire. Les points simples ont la propriété caractéristique suivante dont la vérification découle immédiatement des inégalités (15) :

Si deux points du diagramme des populations sont liés à un point simple, ils sont liés entre eux.

A titre d'exemple, traitons à nouveau le cas du paragraphe 2. Nous donnons l'indice zéro aux grandeurs relatives aux niveaux en résonance $\alpha = 1, 2$. Le point O est le seul point multiple du diagramme des populations. En utilisant la propriété caractéristique des points simples, il est facile de voir que tout diagramme connexe des

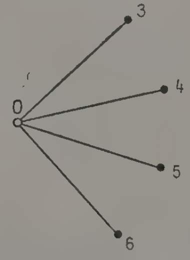


Fig. 2. — Diagramme des populations pour une résonance entre deux niveaux.

populations contient le diagramme connexe minimum de la figure 2 où les seuls liens sont ceux qui lient le point O à chacun des autres. En supposant $g_2 > g_1$, nous sommes conduits au système unique d'inégalités (9)

$$\frac{g_1}{g_\alpha} \leq \frac{q_\alpha}{q_0} \leq \frac{g_2}{g_\alpha}.$$

4. **Valeurs limites d'une fonction des populations.** — En pratique, les grandeurs que l'on mesure sont des fonctions des populations du système S. Le théorème I permet de fixer les valeurs limites de telles fonctions. Le résultat est particulièrement simple lorsque :

1° La fonction considérée $F(q_1, \ldots, q_i)$ est homogène de degré zéro donc indépendante de la normalisation des q_i.

2° Chaque dérivée partielle $\frac{\partial F}{\partial q_i}$ garde un signe constant dans le domaine de variation des populations.

Comme exemple de telles fonctions, citons le rapport de deux populations $\frac{q_i}{q_j}$ et, plus généralement, l'expression $\frac{\Sigma a_i q_i}{\Sigma b_j q_j}$ où les coefficients a_i, b_j sont tous positifs ou nuls de telle sorte qu'aucune population ne figure à la fois au numérateur et au dénominateur; la population relative d'un niveau $\frac{q_i}{\Sigma n_j q_j}$ entre aussi dans cette catégorie, ainsi que la différence des populations relatives de deux groupes de niveaux, etc.

La recherche du maximum d'une fonction F satisfaisant ces conditions fait l'objet de l'Appendice D. Nous indiquons ici le résultat. Les populations peuvent être divisées en trois groupes selon que F en est une fonction toujours croissante, toujours décroissante ou en est indépendante; nous appellerons les populations de ces trois groupes croissantes, décroissantes et indifférentes respectivement. En outre, les populations peuvent être « simples » ou « multiples » conformément à la définition déjà donnée.

Théorème II. — Pour rendre F maximum, on forme avec les populations *multiples* un diagramme en chaîne (où chaque point n'est lié qu'à deux voisins au plus) ; sur cette chaîne, on choisit un sens de parcours et l'on ordonne les populations le long de la chaîne en plaçant d'abord les populations décroissantes puis les indifférentes, et enfin les populations croissantes; ensuite on lie les populations *simples* décroissantes et croissantes à la première et à la dernière des populations de cette chaîne respectivement; les populations simples indifférentes ne jouent aucun rôle et peuvent être liées à l'une ou l'autre des extrémités de la chaîne. Ceci fait, on tend tous les liens de ce diagramme dans le sens de parcours choisi; c'est-à-dire qu'on donne au rapport de deux populations q_α, $q_{\alpha+1}$ qui se suivent sur le diagramme la

plus grande valeur permise

$$\frac{q_{\alpha+1}}{q_\alpha} = \frac{\Gamma_\alpha}{\gamma_{\alpha+1}}.$$

Nous avons ainsi construit une chaîne ordonnée tendue (*fig.* 3). Il existe plusieurs chaînes de ce

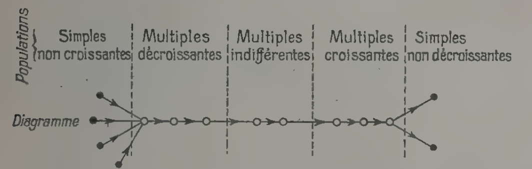


Fig. 3. — Diagramme rendant F maximum.
Le lien marqué d'une flèche représente un lien tendu dans le sens indiqué : ainsi $\left(\underset{\alpha}{\circ}\!\longrightarrow\!\underset{\beta}{\circ}\right)$ signifie que $\frac{q_\beta}{q_\alpha}$ a sa valeur maximum $\frac{\Gamma_\alpha}{\gamma_\beta}$ [4].

genre : elles diffèrent par l'ordre mutuel des populations multiples croissantes ou par celui des populations multiples décroissantes le long de la chaîne. Chacune d'elles donne un maximum relatif pour F que l'on calcule aisément; le plus grand d'entre eux est le maximum absolu cherché; la chaîne qui lui est associée dépend de la nature particulière de la fonction F.

A titre d'exemple, considérons l'effet Overhauser à l'intérieur d'un ion paramagnétique [4]. Pour fixer les idées, prenons un spin électronique $S = \frac{1}{2}$ et un spin nucléaire $I = 1$. L'ion est placé dans un champ magnétique intense (effet Paschen-Back), où sa structure hyperfine est effectivement résolue (*fig.* 4). Nous supposons en outre la structure hyperfine δ petite à côté de la distance Δ des deux niveaux

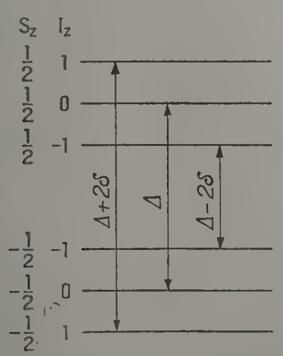


Fig. 4. — Les niveaux d'énergie d'un ion paramagnétique $\left(I = 1,\ S = \frac{1}{2}\right)$ dans un champ magnétique fort.

(4) Les populations simples à chaque extrémité sont liées deux à deux; nous n'avons pas indiqué ces liens sur la figure.

électroniques : $\Delta \gg \delta$, mais assez grande toutefois pour qu'on puisse saturer les résonances électroniques $\Delta + 2\delta$, Δ, $\Delta - 2\delta$ indépendamment les unes des autres. Soient q_+^+, q_0^+, q_-^+ les populations des états de spin électronique $+\frac{1}{2}$, et de spin nucléaire $+1$, 0, -1 respectivement; q_+^-, q_0^-, q_-^- les quantités correspondantes de spin électronique $-\frac{1}{2}$. Proposons-nous de déterminer la valeur maximum de la polarisation nucléaire

$$\mathcal{P} = \frac{(q_+^+ + q_+^-) - (q_-^+ + q_-^-)}{\Sigma q},$$

lorsque une ou plusieurs résonances électroniques sont saturées. $\mathcal{P}$ est une fonction croissante de q_+^+ et q_+^-, décroissante de q_0^+, q_0^-, q_-^+ et q_-^-.

Si l'on sature une résonance, la résonance $\Delta + 2\delta$ par exemple, les populations correspondantes sont égalisées

$$q_-^- = q \;\; = q_{\cdot\cdot}$$

Le tableau I indique les résultats dans tous les cas

Tableau I.

Cas	Résonances saturées	Diagrammes	P_{max} $\delta \ll \Delta$	$\delta \ll \Delta \ll kT$
(a)	$\Delta+2\delta$	$q_0^+, q_0^-, q_-^+, q_-^- \to q_+$	$\frac{1-e^{-\Delta/kT}}{4+2e^{-\Delta/kT}}$	$\frac{1}{6}\frac{\Delta}{kT}$
(b)	$\Delta-2\delta$	$q_0^+, q_0^- \to q_- \to q_+^+, q_+^-$	$\frac{e^{\Delta/kT}-1}{4+2\mathrm{Ch}(\Delta/kT)}$	$\frac{1}{6}\frac{\Delta}{kT}$
(c)	Δ	$q_-^+, q_-^- \to q_0 \to q_+^+, q_+^-$	$\frac{\mathrm{Sh}(\Delta/kT)}{2+\mathrm{Ch}(\Delta/kT)}$	$\frac{1}{3}\frac{\Delta}{kT}$
(d)	$\Delta+2\delta, \Delta-2\delta$	$q_0^+, q_0^- \to q_- \to q_+$	$\frac{2(e^{\Delta/kT}-1)}{2e^{\Delta/kT}+3+e^{-\Delta/kT}}$	$\frac{1}{3}\frac{\Delta}{kT}$
(e)	$\Delta+2\delta, \Delta$	$q_-^+, q_-^- \to q_0 \to q_+$	$\frac{2e^{\Delta/kT}-1-e^{-\Delta/kT}}{2e^{\Delta/kT}+3+e^{-\Delta/kT}}$	$\frac{1}{2}\frac{\Delta}{kT}$
(f)	$\Delta, \Delta-2\delta$	$q^- \to q_0 \to q_+^+, q_+^-$	$\frac{e^{\Delta/kT}+1-2e^{-\Delta/kT}}{2e^{\Delta/kT}+3+e^{-\Delta/kT}}$	$\frac{1}{2}\frac{\Delta}{kT}$
(g)	$\Delta+2\delta, \Delta, \Delta-2\delta$	$q_- \to q_0 \to q_+$	$\frac{2\,\mathrm{Sh}(\Delta/kT)}{1+2\mathrm{Ch}(\Delta/kT)}$	$\frac{2}{3}\frac{\Delta}{kT}$

Limite supérieure de la polarisation nucléaire de l'ion $\left(I = 1,\ S = \frac{1}{2}\right)$ lorsque certaines des résonances électroniques sont saturées.

possibles (saturation de une, deux ou des trois résonances) : la première colonne indique la ou les résonances qui ont été saturées, la deuxième le diagramme des populations donnant la polarisation maximum, la troisième la valeur de cette polari-

sation maximum dans l'hypothèse $\delta \lesssim \Delta$, la quatrième cette même valeur lorsqu'en outre $\Delta \lesssim kT$.

Pour trouver le minimum de P, il suffit de chercher le maximum de $-$P. Les résultats diffèrent peu de ceux du tableau I. En particulier, lorsque $\delta \ll \Delta \ll kT$, on obtient

$$\mathcal{P}_{\min} = -\mathcal{P}_{\max}.$$

5. **Restrictions imposées aux populations par l'absence de certaines interactions.** — Le théorème I permet de définir le domaine de variation de la distribution des populations de S, lorsque les coefficients de relaxation $W_{\alpha\beta}$ prennent toutes les valeurs possibles. Il contient la totalité de ce qu'on peut connaître de la distribution des populations en l'absence complète de renseignements sur le mécanisme de relaxation.

Dans la pratique, il arrive souvent que, sans connaître la valeur numérique précise des coefficients W , on puisse faire des hypothèses raisonnables sur leur ordre de grandeur relatif et, en première approximation considérer certains d'entre eux comme nuls. Prenons, à titre d'exemple, l'ion paramagnétique examiné au paragraphe précédent. Les différents termes de relaxation se classent ainsi :

a. Relaxation paramagnétique électronique (en double trait sur la figure 5). — Ce sont les termes

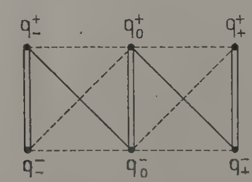


Fig. 5. — Diagramme des interactions pour l'ion $I = 1$, $S = \frac{1}{2}$.

de transition dans lesquels le spin électronique est renversé sans changement d'orientation du spin nucléaire. Ils sont de beaucoup les plus importants.

b. Relaxation du spin nucléaire par le couplage avec le spin électronique [5]. — Dans les éléments de matrice de transition, le spin nucléaire intervient linéairement de sorte que seules les transitions dans lesquelles la composante I_z du spin nucléaire varie d'une unité, sont obtenues de cette façon. En particulier, l'interaction scalaire $A(\vec{\sigma}.\vec{I})$, où A dépend des vibrations du réseau provoque les transitions indiquées d'un trait plein sur le diagramme de la figure 5. Les autres transitions possibles sont indiquées d'un trait pointillé.

c. Relaxation quadrupolaire des spins nucléaires. — L'existence d'un moment quadrupolaire nucléaire permet de coupler directement le spin nucléaire au thermostat. Dans les transitions qui en résultent, le spin nucléaire peut varier de deux unités.

Nous allons supposer pour fixer les idées le mécanisme de relaxation (c) absent. Le diagramme des interactions se réduit alors à celui indiqué sur la figure 5. Si en outre, la relaxation nucléaire se fait essentiellement par l'interaction scalaire $A(\vec{\sigma}.\vec{I})$, le diagramme des interactions devient une chaîne (*fig.* 6).

Il est clair que l'absence de certains liens sur le diagramme des interactions impose à la distribution

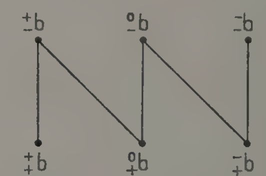


Fig. 6. — Diagramme de l'interaction scalaire pour l'ion $I = 1$, $S = \frac{1}{2}$.

des populations des limitations plus restrictives que celles du théorème I. Nous n'avons pas réussi à trouver une formulation générale de ces limitations supplémentaires. Toutefois, nous donnons ici deux propriétés simples (démontrées à l'Appendice E) du diagramme des populations résultant nécessairement de l'absence de certains liens dans le diagramme des interactions.

Théorème III. — *Si deux points sont liés par un lien essentiel sur le diagramme des interactions, ils sont nécessairement liés sur le diagramme des populations.*

En particulier, lorsque le diagramme des interactions est une chaîne, tous ses liens sont essentiels et le diagramme des populations contient nécessairement cette chaîne comme sous-diagramme. Dans ce cas d'ailleurs, la résolution des équations (IV) est très simple.

La deuxième propriété est une généralisation de la précédente qui s'obtient en considérant non plus les liens essentiels mais les points essentiels du diagramme des interactions. A chaque point essentiel (e) d'un diagramme connexe peuvent être associés au moins deux sous-diagrammes connexes (c_1), (c_2), ... définis de la façon suivante : si l'on supprime (e), le diagramme résiduel cesse d'être connexe et se compose donc de plusieurs (au moins deux) parties connexes (γ_1), (γ_2), ...;

[5] Pour une discussion détaillée du mécanisme de relaxation, *cf.* A. Abragam, *loc. cit.*

(c_1), (c_2), ... sont les diagrammes formés par la réunion de (e) avec les parties connexes (γ_1), (γ_2), ..., respectivement. Nous avons le théorème :

THÉORÈME IV. — *Les populations des niveaux appartenant à un même sous-diagramme connexe associé à un point essentiel du diagramme des interactions, ont nécessairement un diagramme connexe.*

A titre d'exemple, reprenons l'ion paramagnétique considéré ci-dessus dans le cas où la résonance Δ est saturée [(c) dans le tableau I]. La figure 7 *a*

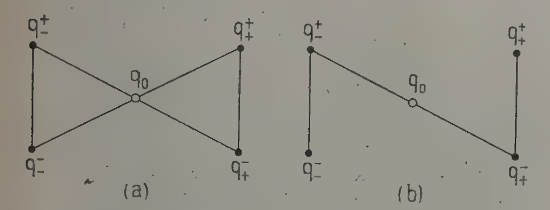


Fig. 7. — Diagramme des interactions pour l'ion $I = 1$, $S = \frac{1}{2}$, lorsque la résonance Δ est saturée.

représente le diagramme des interactions en l'absence d'interaction quadrupolaire et la figure 7 *b* le cas plus particulier où la relaxation nucléaire se fait par l'interaction scalaire $A(\vec{\sigma}.\vec{I})$. Dans le premier cas, le théorème IV montre que les populations q_0, q_-^+, q_-^- d'une part, les populations q_0, q_+^+, q_+^- de l'autre, forment nécessairement un diagramme connexe. Dans le deuxième cas, le théorème III montre que le diagramme des populations contient nécessairement la chaîne $q_-^- q_-^+ q_0 q_+^- q_+^+$. Le diagramme donnant $\mathcal{P}_{\max}$ indiqué dans le tableau I satisfait ces deux conditions (rappelons qu'il existe des liens non indiqués sur les diagrammes entre les populations simples liées à une même extrémité d'une chaîne, c'est-à-dire entre q_+^+, q_+^- d'une part et q_-^+, q_-^- d'autre part). On vérifie facilement que la polarisation nucléaire atteint effectivement sa valeur maximum $\mathcal{P}_{\max}$ lorsque la relaxation nucléaire est due uniquement à l'interaction scalaire $A(\vec{\sigma}.\vec{I})$.

Considérons maintenant pour le même ion paramagnétique placé dans le même champ radioélectrique la polarisation électronique

$$\mathcal{P}^e = \frac{q_+^- + q_0^- + q_-^- - q_+^+ + q_0^+ - q_-^+}{\Sigma q} = \frac{q_+^- + q_-^- - q_+^+ - q_-^+}{\Sigma q}.$$

Le diagramme donnant $\mathcal{P}^e_{\max}$ est représenté par la figure 8, et la valeur correspondante est

$$\mathcal{P}^e_{\max} = \frac{2\,\mathrm{sh}\left(\frac{\Delta}{kT}\right)}{1 + 2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\Delta}{kT}\right)} \sim \frac{2}{3}\,\frac{\Delta}{kT}.$$

Le diagramme des populations de la figure 8 est compatible avec le diagramme des interactions 7 *a* (q_0 est bien un point essentiel), mais il ne l'est pas avec le diagramme 7 *b* car il ne contient pas la chaîne $q_-^- q_-^+ q_0 q_+^- q_+^+$ comme sous-diagramme. En

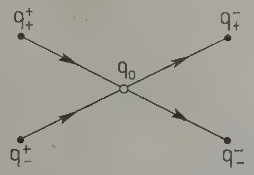


Fig. 8. — Diagramme des populations pour l'ion $I = 1$, $S = \frac{1}{2}$, donnant la polarisation électronique maximum.

imposant au diagramme des populations de contenir cette chaîne on obtient

$$\mathcal{P}^e_{\max} = \frac{e^{\frac{\Delta}{kT}} - 1}{2 + e^{\frac{\Delta}{kT}}} \sim \frac{\Delta}{3kT}.$$

Le calcul exact de $\mathcal{P}_e$ avec l'interaction scalaire donne une valeur qui n'est que très légèrement inférieure à $\mathcal{P}^e_{\max}$:

$$\mathcal{P}^e = \frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\Delta}{kT}\right)}{2 + \mathrm{ch}\left(\frac{\Delta}{kT}\right)}.$$

Si $\Delta \ll kT$, cette expression ne diffère d'ailleurs pas de $\mathcal{P}^e_{\max}$ au premier ordre.

APPENDICE A.

Propriétés générales du système (III).

Considérons le système (III) dont le système (I) est un cas particulier

$$\sum_{\beta \neq \alpha} (S_{\alpha\beta} p_\beta - S_{\beta\alpha} p_\alpha) = 0 \qquad (\alpha = 1, 2, \ldots, N), \quad \text{(III)}$$

où $S_{\alpha\beta} \geq 0$, le diagramme des $S_{\alpha\beta}$ est connexe, et où $S_{\alpha\beta}$ et $S_{\beta\alpha}$ ne s'annulent que simultanément.

Remarquons que les populations p_α qui vérifient (III) vérifient nécessairement

$$\sum_{\alpha = (i)} \sum_{\beta \neq (i)} (S_{\alpha\beta} p_\beta - S_{\beta\alpha} p_\alpha) = 0, \qquad \text{(A.1)}$$

où la sommation sur α est étendue à un ensemble donné quelconque (i) de valeurs de α et la sommation sur β à toutes les autres valeurs. La relation (A.1) jouera un rôle essentiel dans toutes nos déductions.

Montrons que le système (III) dont les coefficients vérifient les conditions indiquées possède une et une seule solution et que les N quantités p_α définies à une constante près qui constituent cette solution sont toutes de même signe.

1° Pour toute solution de (III) les p_α ont toutes le même signe. Supposons le contraire et appelons (+) l'ensemble des indices des p_α positifs, (—) celui des indices des p_α négatifs.

D'après (A.1), nous pouvons écrire

$$\sum_{\alpha=(-)} \sum_{\beta=(+)} (S_{\alpha\beta}p_\beta - S_{\beta\alpha}p_\alpha) = 0.$$

Dans cette équation, tous les termes du premier membre sont positifs ou nuls. Ils sont donc tous nuls et $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha} = 0$ chaque fois que α est un indice (—) et β un indice (+). Autrement dit les populations (+) et les populations (—) sont sans connexion, mais ceci est impossible, car le diagramme des interactions est toujours connexe.

2° Le système (III) a au moins une solution.

En effet ce système homogène a autant d'équations que d'inconnues et il existe au moins une relation linéaire entre les équations : la somme membre à membre des N équations est identiquement nulle.

3° Le système (III) a une solution unique.

En effet s'il existait deux solutions distinctes p_α et p'_α, on pourrait toujours former une solution

$$p''_\alpha = \lambda p_\alpha + \lambda' p'_\alpha,$$

avec des constantes λ, λ' telles que pour deux indices particuliers α et β, p_α et p_β soient de signe opposé; et ceci est contraire à 1°.

APPENDICE B.

Démonstration des propriétés (3), (4), (5) et (6).

Nous partons du système général (III) que nous écrivons sous la forme

$$\sum_{\beta} S_{\alpha\beta}p_\beta = 0 \qquad (\alpha = 1, 2, \ldots, N), \tag{B.1}$$

avec les conditions

$$\left.\begin{aligned} &\alpha \neq \beta, \quad S_{\alpha\beta} \geqq 0 \quad (\text{diagramme } S_{\alpha\beta} \text{ connexe}); \\ &\alpha = \beta, \quad S_{\alpha\alpha} = -\sum_{\beta \neq \alpha} S_{\beta\alpha}. \end{aligned}\right\} \tag{B.2}$$

En résolvant la $N^{\text{ième}}$ équation (B.1) par rapport à p_N (on a forcément $S_{NN} \neq 0$), on obtient la combinaison linéaire à coefficients positifs (ou nuls)

$$p_N = \sum_{\beta=1}^{N-1} \frac{S_{N\beta}}{(-S_{NN})} p_\beta. \tag{B.3}$$

Après substitution de cette valeur dans les $(N-1)$ premières équations (B.1), ces dernières prennent la forme d'un système de $(N-1)$ équations du même type

$$\sum_{\beta=1}^{N-1} T_{\alpha\beta}p_\beta = 0. \tag{B.4}$$

avec

$$T_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta} + \frac{S_{\alpha N}S_{N\beta}}{-S_{NN}} \geqq S_{\alpha\beta}.$$

Les coefficients $T_{\alpha\beta}$ possèdent bien en effet les propriétés (B.2)

$$\left.\begin{aligned} &\alpha \neq \beta, \quad T_{\alpha\beta} \geqq 0 \quad (\text{diagramme } T_{\beta\alpha} \text{ connexe}); \\ &\sum_{\beta=1}^{N-1} T_{\beta\alpha} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{B.2}$$

En résolvant la $(N-1)^{\text{ième}}$ équation du système (B.4) par rapport à p_{N-1}, on obtient de même une combinaison linéaire à coefficients tous positifs (ou nuls) que l'on peut substituer dans (B.3) et dans les $(N-2)$ premières équations de (B.4). Ceci donne p_N et p_{N-1} sous forme d'une combinaison linéaire à coefficients tous positifs (ou nuls) de $p_1, \ldots, p_{N-2}$. De plus, ces $(N-2)$ grandeurs sont les solutions d'un système de $(N-2)$ équations linéaires homogènes de même nature que (B.1) et (B.2). De proche en proche, il vient par résolution successive des équations de (B.1)

$$p_\alpha = a_\alpha p_1 + b_\alpha p_2 \qquad (\alpha = 3, 4, \ldots, N), \tag{B.5}$$

où a_α et b_α sont des coefficients positifs (ou nuls), et p_1 et p_2 satisfont les deux équations

$$R_{11}p_1 + R_{12}p_2 = 0,$$
$$R_{21}p_1 + R_{22}p_2 = 0,$$

dont les coefficients satisfont à la propriété (B.2) qui se réduit à

$$R_{21}, \quad R_{12} > 0, \qquad R_{11} + R_{21} = R_{12} + R_{22} = 0.$$

Appliquons ces résultats au cas du paragraphe 2. Les coefficients a_α, b_α résultant de la résolution des $(N-2)$ dernières équations du système (III) ne dépendent pas de K_{12}. En particulier, lorsque $K_{12} = 0$, on trouve l'équilibre thermique. (B.5) peut donc s'écrire

$$p_\alpha g_\alpha = A_\alpha p_1 g_1 + B_\alpha p_2 g_2 \qquad (\alpha = 3, 4, \ldots, N), \tag{3}$$

avec

$$A_\alpha + B_\alpha = 1 \qquad (0 \leqq A_\alpha, B_\alpha \leqq 1). \tag{4}$$

En substituant les expressions (3) dans l'une ou l'autre des deux premières équations du système, la deuxième par exemple

$$W_{12}(p_1 g_1 - p_2 g_2) + \sum_{\alpha=3}^{N} W_{\alpha 2}(p_\alpha g_\alpha - p_2 g_2) + K_{12}(p_1 - p_2) = 0,$$

on trouve immédiatement (5) et (6).

APPENDICE C.

Démonstration du théorème I.

Démontrons d'abord la réciproque :

Toute distribution de populations dont le diagramme est connexe peut être obtenue par un choix convenable des coefficients de relaxation $W_{\alpha\beta}$.

En effet, choisissons les T_{ij} de telle sorte que :

1° si i et j sont liés,

$$T_{ij}q_j - T_{ji}q_i = 0, \qquad T_{ij}, \quad T_{ji} > 0;$$

ce qui est certainement possible puisque $\frac{q_i}{q_j} = \frac{T_{ij}}{T_{ji}}$ est compatible avec les inégalités (14 *a*) et (15);

2° si i et j ne sont pas liés,

$$T_{ij} = T_{ji} = 0.$$

Le diagramme des T_{ij} est alors identique au diagramme des populations : il est donc connexe. Les coefficients T_{ij} ainsi choisis satisfont les conditions (14 *a*, *b*), conditions suffisantes pour qu'ils puissent dériver d'un jeu *a priori* acceptable de coefficients $W_{\alpha\beta}$.

Il reste à démontrer le théorème direct :

Quel que soit le mécanisme de relaxation, le diagramme des populations est nécessairement connexe.

A cet effet nous allons introduire la notion de *hauteur relative* de deux populations (⁶) q_i, q_j.

a. Si $\frac{\gamma_j}{\Gamma_i} \leq \frac{q_i}{q_j} \leq \frac{\Gamma_j}{\gamma_i}$, nous dirons que q_i et q_j sont à la même hauteur (ceci correspond à l'existence d'un lien entre i et j sur le diagramme des populations) et nous écrirons

$$q_i \simeq q_j.$$

b. Si $\frac{q_i}{q_j} < \frac{\gamma_j}{\Gamma_i}$, nous dirons que la hauteur de q_i est inférieure à celle de q_j et nous écrirons

$$q_i \subset q_j.$$

c. Si $\frac{q_i}{q_j} > \frac{\Gamma_j}{\gamma_i}$ nous dirons que la hauteur de q_i est supérieure à celle de q_j et nous écrirons

$$q_i \supset q_j.$$

Nous utiliserons aussi les symboles $\subseteq$ et $\supseteq$ signifiant de hauteur inférieure ou égale et de hauteur supérieure ou égale, respectivement.

De ces définitions découlent immédiatement les propriétés suivantes :

LEMME α. — *$q_i \subset q_j \subset q_k$ entraîne $q_i \subset q_k$.*

(⁶) La structure que nous allons définir est connue des mathématiciens sous le nom d'ensemble partiellement ordonné.

LEMME β. — *$q_i \simeq q_j \subset q_k$ ou $q_i \subset q_j \simeq q_k$ entraînent $q_i \subseteq q_k$.*

Par contre, $q_i \simeq q_j \simeq q_k$ n'entraîne pas nécessairement $q_i \subseteq q_k$.

Le diagramme des populations est la figure obtenue en joignant d'un trait tout couple de points représentant deux populations de même hauteur.

Nous allons démontrer par l'absurde qu'il est nécessairement connexe. Supposons le diagramme des populations non connexe : on peut donc le décomposer en plusieurs parties connexes distinctes $\mathcal{P}_1$, $\mathcal{P}_2$, ... Chaque partie est un diagramme connexe. De plus si deux populations appartiennent à des parties connexes différentes, il ne peut exister de lien entre elles : l'une est de hauteur inférieure à l'autre. Soient donc q_1 dans $\mathcal{P}_1$ et q_2 dans $\mathcal{P}_2$; supposons pour fixer les idées que $q_1 \subset q_2$. Si q_3 est une population de $\mathcal{P}_2$ telle que $q_2 \simeq q_3$, on a $q_1 \subset q_2 \simeq q_3$, donc, d'après le lemme β, $q_1 \subseteq q_3$; mais $q_1 \simeq q_3$ est impossible sinon q_1 et q_3 appartiendraient à la même partie connexe; par conséquent $q_1 \subset q_3$. De la même façon si $q_4 \simeq q_3$, nécessairement $q_1 \subset q_4$, etc. On montre ainsi de proche en proche que la hauteur de q_1 est inférieure à celle de toute population de $\mathcal{P}_2$. En cheminant de la même façon dans $\mathcal{P}_1$, on montre que toute population de $\mathcal{P}_1$ a une hauteur inférieure à celle de toute population de $\mathcal{P}_2$; et nous écrirons $\mathcal{P}_1 \subset \mathcal{P}_2$. Cette propriété s'applique à deux parties connexes quelconques :

L'une a toujours une hauteur inférieure à l'autre.

En outre, d'après le lemme α, si $\mathcal{P}_1 \subset \mathcal{P}_2$ et $\mathcal{P}_2 \subset \mathcal{P}_3$, on a nécessairement $\mathcal{P}_1 \subset \mathcal{P}_3$. On peut donc comparer entre elles les parties connexes d'un diagramme et les *classer par hauteur croissante* :

$$\mathcal{P}_1 \subset \mathcal{P}_2 \subset \ldots \subset \mathcal{P}_k \subset \ldots.$$

En particulier l'une d'entre elles, $\mathcal{P}_1$, est de hauteur inférieure à toutes les autres. Or, si les populations sont solutions du système (IV), ceci conduit à une contradiction. En effet, additionnons membre à membre les équations (IV) relatives à tous les indices i des populations $\mathcal{P}_1$. Il vient [propriété (A.1)] :

$$\sum_{i=(\mathcal{P}_1)} \sum_{j\neq(\mathcal{P}_1)} (T_{ij}q_j - T_{ji}q_i) = 0. \qquad \text{(C.1)}$$

Toute population q_i de $\mathcal{P}_1$ a une hauteur inférieure à toute population q_j extérieure à $\mathcal{P}_1$,

$$q_i \subset q_j,$$

c'est-à-dire que

$$T_{ij}q_j - T_{ji}q_i \geq 0.$$

Le cas de nullité correspond à $T_{ij} = T_{ji} = 0$. Le premier membre de (C.1) est donc une somme de termes non négatifs. Pour que cette somme soit nulle, il faut que chaque terme soit nul, autrement

dit que $T_{ij} = T_{ji} = 0$ quel que soit i dans $(\mathcal{P}_1)$ et j hors de $(\mathcal{P}_1)$. Or, ceci est impossible si le diagramme des interactions T_{ij} est connexe.

Par conséquent, le diagramme des populations ne peut pas être composé de plus d'une partie connexe.

APPENDICE D.

Recherche du maximum d'une fonction $F(q_1, \ldots, q_l)$ homogène de degré zéro des populations et monotone par rapport à chacune d'elles.

Nous allons montrer qu'on peut toujours faire varier les populations à partir de valeurs arbitraires et d'une façon permise par le théorème I sans que $F(q_j)$ décroisse jamais et de telle sorte que le diagramme devienne un diagramme en chaîne ordonnée et tendue conformément à la description du paragraphe 4.

a. Nous avons vu que si deux populations q_1, q_2 sont liées à une population *simple* q_s, elles sont liées entre elles :

si $q_1 \simeq q_s$ et $q_2 \simeq q_s$, nécessairement $q_1 \simeq q_2$.

Par conséquent, on peut modifier q_s seul sans que le reste du diagramme cesse d'être connexe. Ainsi le diagramme total restera certainement connexe si l'on fait varier q_s seul de façon à le lier à n'importe quelle population.

b. Il existe toujours deux populations q_1 et q_n telles qu'aucun produit $q_i \Gamma_i$ ne soit plus grand que $q_1 \Gamma_1$ et qu'aucun produit $q_i \gamma_i$ ne soit plus petit que $q_n \gamma_n$. Il peut se faire que les points 1 et n soient confondus. Il peut y avoir plusieurs q_1 et q_n répondant à la définition; dans ce cas on fera un choix arbitraire. On vérifie enfin qu'on peut toujours s'arranger pour que les points 1 et n soient multiples.

c. Désignons la chaîne la plus courte (c) liant q_1 à q_n par

$$q_1 \simeq q_2 \simeq q_3 \simeq \ldots \simeq q_n. \quad (D.1)$$

Il est clair [d'après (a)] que les populations de cette chaîne sont toutes multiples. Si cette chaîne a deux maillons ou plus, on a

$$q_i \supset q_{i+k} \quad \text{si} \quad k \geq 2. \quad (D.2)$$

En effet, $q_i \simeq q_{i+k}$ est impossible, sinon la chaîne considérée ne serait pas la plus courte. D'autre part, $q_1 \Gamma_1 \geq q_n \Gamma_n > q_n \gamma_n$ par définition et par conséquent $q_1 \supseteq q_n$. L'égalité étant exclue par l'argument précédent, on a $q_1 \supset q_n$. Ce même argument et l'application répétée du lemme β (Appendice C), permettent alors d'exclure $q_i \subset q_{i+k}$ si $k \geq 2$, d'où la propriété (D.2).

Nous dirons que 1 et n sont les extrémités supérieures et inférieures de la chaîne considérée.

d. La propriété (a) nous autorise à faire croître une population simple croissante donnée jusqu'à la valeur maximum permise par l'existence d'un lien avec 1; de même on peut faire décroître une population simple décroissante donnée jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur minimum compatible avec l'existence d'un lien avec n. Effectuons donc ces modifications sur toutes les populations simples croissantes ou décroissantes, et l'une ou l'autre de ces modifications sur chaque population simple indifférente. Dans cette opération, F ne peut pas décroître.

e. De même parmi les populations multiples ne faisant pas partie de la chaîne $q_1, \ldots, q_n$ (s'il en existe), il y en a au moins une que l'on peut modifier arbitrairement sans détruire la connexité du reste du diagramme.

On peut le voir de la façon suivante : s'il y a plusieurs chemins menant de 1 à n autres que la chaîne (c) on efface un lien sur chacun d'eux, ce qui est toujours possible sans détruire la connexité du diagramme; ensuite on efface des liens non essentiels sur le diagramme restant, en poursuivant l'opération jusqu'à ce que le diagramme devienne un diagramme connexe minimum. Le diagramme se composera alors de la chaîne (c) liant q_1 à q_n et de ramifications multiples branchées sur celle-ci (*fig.* 9). Toute population q_r se trouvant à l'extrémité d'une de ces ramifications possède la propriété cherchée.

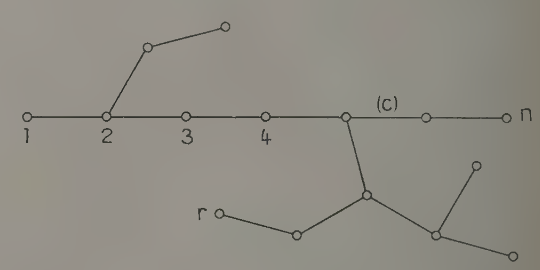


Fig. 9. — Diagramme en chaîne avec ramifications.

La population multiple q_r peut être modifiée comme les populations simples dans l'opération (d). Si q_r est une population croissante, on lui donne la plus grande valeur compatible avec l'existence d'un lien avec 1 : $q_r \gamma_r = q_1 \Gamma_1$.

La population q_r devient alors l'extrémité supérieure de la chaîne (c) qui est allongée d'un maillon, et on lui lie les populations simples précédemment liées à q_1. Dans cette suite d'opérations, F ne peut décroître. Si q_r est une population décroissante, on lui donne la plus petite valeur compatible avec l'existence d'un lien avec n : $q_r \Gamma_r = q_n \gamma_n$; la

chaîne (c) s'allonge alors d'un maillon à son extrémité inférieure. Si q_r est indifférente, on effectue l'une ou l'autre des suites d'opérations ci-dessus. En poursuivant, on arrive finalement à un diagramme constitué d'une chaîne de populations multiples aux extrémités de laquelle sont liées des populations simples conformément à la figure 3 sauf que les liens de la portion centrale de cette chaîne ne sont pas nécessairement tendus et que les populations multiples croissantes, indifférentes et décroissantes n'y sont pas complètement ordonnées.

f. Sur cette chaîne il est possible de modifier deux populations consécutives q_i et q_{i+1}, sans modifier les autres de façon à permuter leur ordre dans la chaîne. Si cette opération rapproche une population croissante de l'extrémité supérieure de la chaîne, ou une population décroissante de l'extrémité inférieure, la fonction F ne peut que croître. En répétant l'opération, on peut faire passer toutes les populations croissantes à l'extrémité supérieure de la chaîne et toutes les populations décroissantes à l'extrémité inférieure.

g. Les populations multiples croissantes et décroissantes étant ordonnées le long de la chaîne, on peut faire croître F :

1° en augmentant simultanément toutes les populations croissantes sans en modifier l'ordre le long de la chaîne jusqu'à atteindre les valeurs maxima compatibles avec l'existence des liens de la chaîne;

2° en diminuant simultanément toutes les populations décroissantes et indifférentes dans les mêmes conditions.

A la fin de cette opération, le diagramme sera une chaîne ordonnée tendue conforme à la description du paragraphe 4.

APPENDICE E.

Démonstration des théorèmes III et IV.

Les deux démonstrations sont une nouvelle application de la propriété (A.1).

a. Théorème III. — Soit kl un lieu essentiel du diagramme des interactions ; en rompant ce lien, on sépare ce diagramme en deux sous-diagrammes (K), (L) complètement disjoints.

En d'autres termes, si i est un point de (K), j un point de (L), tous les T_{ij} et T_{ji} sont nuls sauf si $i = k$, $j = l$. Additionnons membre à membre les équations (IV) relatives aux indices i du sous-diagramme (K). Il vient d'après (A.1) :

$$o = \sum_{i=(K)} \sum_{j=(L)} (T_{ij} q_j - T_{ji} q_i) = T_{kl} q_l - T_{lk} q_k. \quad (E.1)$$

Le rapport $\frac{q_k}{q_l}$ est donc égal au rapport $\frac{T_{kl}}{T_{lk}}$ et satisfait les mêmes inégalités

$$\frac{\gamma_l}{\Gamma_k} \leq \frac{q_k}{q_l} \leq \frac{\Gamma_l}{\gamma_k}.$$

C. Q. F. D.

b. Théorème IV. — Soit e un point essentiel du diagramme des interactions, et (c) un des sous-diagrammes connexes associés. On peut classer les différents points du diagramme total en trois catégories : l'ensemble (Γ) des points de (c) autre que e, le point e lui-même, et l'ensemble (R) des points restants. Si i est un point de (R) et j un point de (Γ), $T_{ji} = T_{ij} = o$, d'après la définition même du point essentiel e. Additionnons membre à membre les équations (IV) relatives aux indices i de (R) plus l'équation relative à e. Il vient d'après (A.1).

$$o = \sum_{i=(R)+e} \sum_{j=(\Gamma)} T_{ij} q_j - T_{ji} q_i$$

$$= \sum_{j=(\Gamma)} T_{ej} q_j - T_{je} q_e. \quad (E.2)$$

Considérons maintenant le système formé par l'équation (E.2) et les équations (IV) relatives aux indices de (Γ). C'est un système d'équations liant entre elles les populations du sous-diagramme (c); il est du même type que le système (IV) et son diagramme des interactions est connexe. Par conséquent (théorème I) le diagramme des populations de (c) est nécessairement connexe.

C. Q. F. D.

Manuscrit reçu le 22 mars 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Overhauser A. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 689; 1953, **92**, 411.
[2] Wangness R. K. et Bloch F. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 728.
[3] Honig A. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 234.
[4] Abragam A. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1729.

ÉLECTROLUMINESCENCE. ONDES DE LUMINANCE ABSOLUES ET VIES MOYENNES DES CENTRES EXCITÉS

Par Georges DESTRIAU (¹),

Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier.

Sommaire. — L'auteur étudie séparément les variations des composantes périodique et continue de l'onde de luminance en fonction de la fréquence. Par ailleurs les vies moyennes déterminées directement s'échelonnent de 10^{-3} à 10^{-4}s. L'auteur met en relief l'influence des vies moyennes sur l'importance relative des deux composantes de l'onde de luminance.

Introduction. — L'étude des variations de la luminance moyenne d'une cellule électroluminescente en fonction de la fréquence a déjà fait l'objet de nombreux travaux [1]. Pareillement les résultats de l'étude de la composante périodique de l'onde de luminance, notamment de ses déformations quand l'intensité du champ ou la fréquence s'élèvent, ont été déjà rapportés en diverses publications [2]. Par contre, l'étude séparée des variations des deux composantes (périodique et continue) n'a fait l'objet d'aucune publication.

La luminance d'une cellule électroluminescente subit des fluctuations dont la fréquence est double de celle du champ sinusoïdal appliqué; elle passe successivement par deux maxima d'inégale intensité au voisinage des deux époques où, durant la période des variations du champ excitateur, celui-ci est maximum. Habituellement, pour des champs de faible intensité, le plus haut maximum est atteint durant la demi-période pour laquelle l'électrode transparente est négative. Aux champs plus élevés, cette polarité s'inverse.

Entre deux maxima successifs, la luminance passe par un minimum non nul et l'importance de la luminance résiduelle, à ce moment, est d'autant plus élevée que la fréquence est elle-même plus élevée.

Considérons la figure 1 représentant schématiquement une onde de luminance; B_0, luminance résiduelle entre deux maxima successifs, représente l'intensité de la composante continue. La différence $(B_1 - B_0)$ caractérise la composante périodique. Nous étudierons séparément les variations de ces deux composantes en fonction de la fréquence et nous montrerons, ce qui est assez évident *a priori*, que le rapport

$$y = \frac{B_1 - B_0}{B_0}$$

de ces deux composantes est une fonction de la durée de vie moyenne d'un centre luminogène excité.

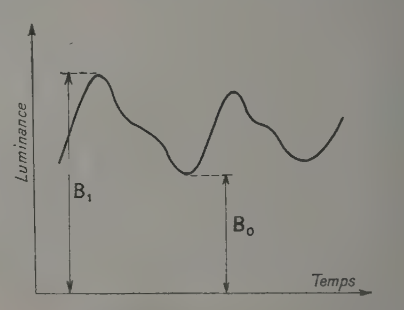
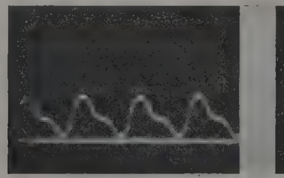


Fig. 1. — Caractéristiques de l'onde de luminance.



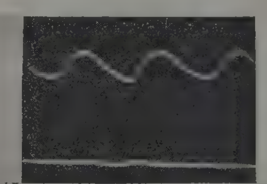


Fig. 2. — Ondes de luminance absolues (différence de potentiel constante, fréquence variable). A gauche, fréquence de 50 c/s; au centre, fréquence de 500 c/s; A droite, fréquence de 5 000 c/s.

Détermination expérimentale des deux composantes de l'onde de luminance. — Pour obtenir les ondes de luminance absolues, ainsi que les vies moyennes, nous avons utilisé un multiplicateur d'électrons attaquant les plaques d'un oscillographe à deux courbes par l'intermédiaire d'un amplificateur

(¹) Je tiens à remercier le C. N. R. S. qui a mis à ma disposition des crédits pour l'achat de matériel.

Je tiens de même à remercier la Westinghouse Electric Corporation Lamp Division, Bloomfield (New Jersey), qui a mis à ma disposition du matériel et des produits. Je remercie de même les Établissements Derby de Brimsdown (Angleterre) qui m'ont fourni divers échantillons de leur fabrication.

à courant continu. Au repos, lorsqu'aucun signal n'est transmis, on s'arrange à faire coïncider les deux traces rectilignes de l'oscillographe. Le signal du multiplicateur, amplifié, est appliqué sur l'une seulement des deux courbes; l'autre courbe, dont la borne correspondante reste inutilisée, demeure une ligne droite.

On obtient ainsi deux traces sur l'écran, l'une rectiligne qui repère la luminance zéro, l'autre périodique qui fournit les fluctuations de luminance durant une période de variation du champ (*fig.* 2).

En opérant ainsi, sous une même tension, à diverses frequences, nous obtenons divers relevés de l'examen desquels peuvent être déduites les variations de $(B_1 - B_0)$ et de B_0 en fonction de la fréquence. Un exemple de telles courbes est rapporté sur la figure 3. La courbe I donne les variations de la

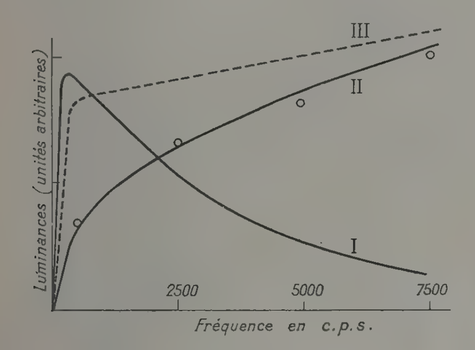


Fig. 3. — Variations des composantes, continue et périodique, de l'onde de luminance en fonction de la fréquence (différence de potentiel constante).

ourbe I : composante périodique; Courbe II : composante continue; Courbe III : luminance moyenne; ⊙ Points expérimentaux obtenus avec une cellule à couche d'arrêt.

composante périodique $(B_1 - B_0)$, elle passe par un maximum pour une fréquence qui est habituellement comprise entre 300 et 1000 c/s. La courbe II indique les variations de la composante continue B_0, elle est continuellement croissante.

Sur cette même figure 3 nous avons indiqué (courbe III) les variations de la somme

$$B_0 + \frac{B_1 - B_0}{2}$$

qui fournit approximativement les variations de la luminance moyenne en fonction de la fréquence. Il semblerait que cette courbe III fournisse les variations classiques de la luminance moyenne en fonction de la fréquence telles qu'elles seraient relevées par un appareil intégrateur comme, par exemple, une cellule à couche d'arrêt débitant sur un galvanomètre. En fait, les points expérimentaux, ainsi obtenus avec une cellule à couche d'arrêt, se placent plus convenablement sur la courbe II (composante continue).

Détermination expérimentale des vies moyennes. — Le même montage expérimental nous permet d'obtenir les vies moyennes dans l'état excité. Il suffit pour cela d'opérer en haute fréquence de façon à obtenir une composante périodique faible et une composante continue importante. Le champ de haute fréquence étant instantanément supprimé au temps zéro, la brillance résiduelle évolue suivant une courbe quasi-exponentielle d'où l'on tire aisément la période, d'où la vie moyenne, à condition toutefois d'avoir au préalable étalonné le balayage par l'inscription d'un phénomène périodique connu.

Nous avons utilisé, pour cet étalonnage, l'inscription d'une onde de luminance excitée sur le secteur alternatif industriel de 50 c/s, la distance entre deux maxima successifs (un demi-cycle) représente 1/100e de seconde; pour les vies moyennes très courtes nécessitant un balayage plus rapide, l'étalonnage a été assuré par l'intervalle de temps séparant un maximum du minimum suivant de la même onde de luminance et qui représente ici 6.10^{-3} s.

Les clichés de la figure 4 donnent un exemple des enregistrements obtenus. On ne peut accroître

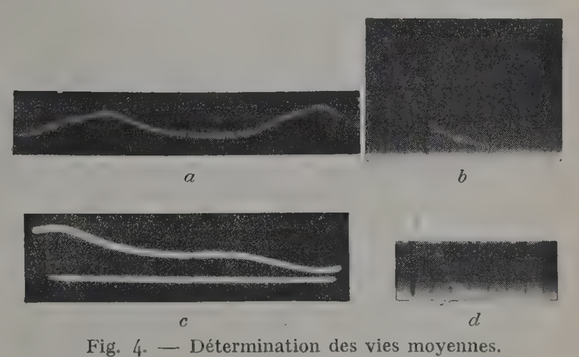


Fig. 4. — Détermination des vies moyennes.

a. Base de temps, 10^{-2} s entre deux maxima; *b.* Courbe de déclin pour un ZnS (Mn); *c.* Base de temps, 6.10^{-3} s entre le maximum et le minimum; *d.* Courbe de déclin pour un ZnS (Pb).

indéfiniment la vitesse du balayage, car l'inscription de la courbe de déclin étant un phénomène déclenché ne se reproduisant pas périodiquement, une trace trop rapide laisse apparente le ponctué du commutateur électronique.

A titre d'exemple, nous donnons ci-après quelques valeurs de vie moyennes obtenues :

Manganèse..................	14.10^{-4} s
Cuivre (bande bleue)........	6,5
Mercure.....................	4
Cuivre (bande verte)........	3
Plomb.......................	2

Une petite difficulté apparente réside dans le fait que, au moment de la rupture du champ de haute

fréquence, le condensateur électroluminescent possède une charge résiduelle évoluant vers zéro suivant une exponentielle déterminée par la constante de temps du circuit de décharge. Pareillement, les microcristaux forment des dipôles induits dont les moments électriques ont une valeur quelconque, en général non nulle, au moment de la rupture du champ de haute fréquence.

Après la rupture du champ de haute fréquence il reste donc, pour ces deux raisons, un certain champ résiduel à l'intérieur des microcristaux et nous savons que l'évolution d'un tel champ vers zéro excite une légère luminescence qui vient donc perturber l'allure des courbes rapides de déclin observées. En fait, la luminescence excitée par l'annulation progressive de ce champ résiduel est extrêmement faible et tout à fait négligeable ici devant la luminance B_0 de la composante continue; cette cause d'erreur, toute théorique, n'a donc aucune incidence notable sur l'allure des courbes de déclin et ne nuit pas à la précision des résultats.

Relation entre les vies moyennes θ et l'importance relative de la composante périodique comparée à la composante continue. — Nous avons déjà eu l'occasion de rapporter l'existence de la composante résiduelle continue B_0 à la persistance plus ou moins longue de la luminance excitée par électroluminescence et nous avions même attribué à cette persistance le glissement progressif en arrière des ondes de luminance lorsque la fréquence croît [2]. Il est remarquable de trouver ici, pour le manganèse, une vie moyenne relativement longue. Précisément, d'un autre côté, c'est avec le manganèse que par ce glissement progressif en arrière, l'onde de luminance se retrouve le plus rapidement en phase avec l'onde de champ lorsque la fréquence croît.

D'une manière plus générale, il semble logique de s'attendre à une composante continue d'importance relative d'autant plus faible, par rapport à la composante périodique, que la vie moyenne est elle-même plus courte. C'est bien effectivement ce que l'on constate. Pour caractériser l'importance relative des deux composantes, nous avons déterminé le rapport

$$y = \frac{B_1 - B_0}{B_0}$$

à la fréquence qui, pour chaque échantillon, correspond au maximum de la composante périodique $(B_1 - B_0)$. Les points obtenus se répartissent assez convenablement sur une courbe régulière $y = f(\theta)$ et (y) est d'autant plus grand que θ est faible (*fig. 5*).

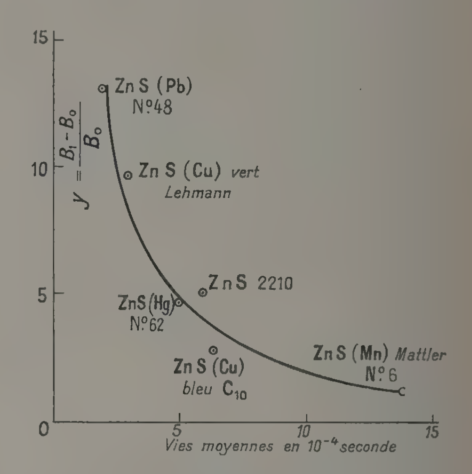


Fig. 5. — Importance relative de la composante périodique par rapport à la composante continue en fonction de la vie moyenne.

Conclusions. — L'étude des fluctuations de luminance durant un cycle de variation du champ met en évidence l'existence d'une composante périodique et d'une composante continue dont l'importance relative dépend de la vie moyenne des centres excités. Plus cette vie moyenne est faible, plus la composante périodique est relativement importante. Les vies moyennes sont de quelques dix millièmes de seconde, la plus longue est celle du manganèse qui dépasse le dix millième de seconde.

Manuscrit reçu le 20 avril 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Payne E. C., Mager E. L. et Jérome C. W. — *Illum. Eng.*, 1950, **45**, 688.

Bramley A. et Rosenthal J. E. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 1125; 12e M. I. T. Electronics Conference, 1952.

Gobrecht H., Hahn D. et Gumlich H. E. — *Physik. Verhandlungen* 1953, *Cah.* **6**, 165.

Jérome C. W. et Gungle W. C. — Congrès de la Société d'Electrochimie, à Philadelphie, du 4 au 8 mai 1952, Communication n° 49.

Schwecker W. — *Lichtechnick*, 1953, **5**, 152.

[2] Destriau G. et Mattler J. — *J. Physique Rad.*, 1945, **6**, 227; G. Destriau, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1954, supplément n° 4, p. 49.

CALCUL DES INTÉGRALES DE LA FORME

$$C_m = \int_{+1}^{\infty} \lambda^m (\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} e^{-a\lambda} \, d\lambda \qquad (m \text{ entier})$$

Par MM. Jean GUY et Jacques TILLIEU,
Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — Certaines intégrales de la forme

$$C_m = \int_{+1}^{\infty} \lambda^m (\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} e^{-a\lambda} \, d\lambda,$$

où m est entier se rencontrent dans l'évaluation de la susceptibilité magnétique de la molécule d'hydrogène. Le présent travail établit une possibilité d'évaluation de ces intégrales en les rattachant aux fonctions de Hankel (argument imaginaire) d'ordre zéro et d'ordre un.

1. Au cours du calcul de la susceptibilité magnétique de la molécule d'hydrogène [1], nous avons rencontré des intégrales à deux centres du type

$$\iiint r_A^{p+q} \sin^p \theta_A \cos^q \theta_A \, e^{-\alpha(r_A + r_B)} \, d\tau, \qquad (1)$$

avec p entier *impair*. De telles intégrales ne figurent pas dans la table de Coulson [2] qui comporte un certain nombre de résultats lorsque p est pair.

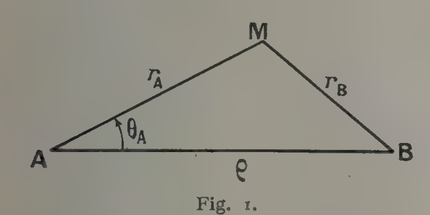


Fig. 1.

Par passage aux coordonnées sphéroïdales [2] λ, μ, φ telles que

$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{\rho}, \qquad \mu = \frac{r_A - r_B}{\rho},$$

les intégrales (1) deviennent, en posant $a = \alpha\rho$ et en intégrant sur la variable φ,

$$\frac{\pi}{4} \left(\frac{1}{2}\right)^{p+q} \rho^{3+p+q} \int_{+1}^{\infty} d\lambda$$
$$\times \int_{-1}^{+1} (\lambda^2 - 1)^{\frac{p}{2}} (1 - \mu^2)^{\frac{p}{2}} (1 + \lambda\mu)^q (\lambda^2 - \mu^2) \, e^{-a\lambda} \, d\mu.$$

Par développement, les variables λ et μ se séparent. Le calcul des intégrales portant sur μ ne présente pas de difficulté; il reste finalement à déterminer les valeurs d'intégrales de la forme

$$C_m = \int_{+1}^{\infty} \lambda^m (\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} e^{-a\lambda} \, d\lambda \qquad (m \text{ entier}). \qquad (2)$$

2. C_m est une fonction uniformément continue du paramètre positif a et, par des dérivations successives sous le signe d'intégration, on obtient sa valeur à partir de C_0

$$C_m = (-1)^m \frac{d^m}{da^m} \int_1^{\infty} (\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} e^{-a\lambda} \, d\lambda$$
$$= (-1)^m \frac{d^m C_0(a)}{da^m}. \qquad (3)$$

3. Les intégrales proposées se déduiront donc du calcul de

$$C_0(a) = \int_{+1}^{\infty} (\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} e^{-a\lambda} \, d\lambda \qquad (4)$$

que l'on peut encore écrire, en faisant apparaître la quantité $(\lambda - 1)$

$$C_0(a) = \int_{+1}^{\infty} [(\lambda - 1)(\lambda - 1 + 2)]^{\frac{1}{2}} e^{-a\lambda} \, d\lambda. \qquad (4')$$

Or, de manière générale, on a la relation [3]

$$\frac{1}{p} e^{-\varepsilon p} \varphi(p) = \int_0^{\infty} e^{-(t+\varepsilon)p} f(t) \, dt$$
$$= \int_{\varepsilon}^{\infty} f(\lambda - \varepsilon) \, e^{-p\lambda} \, d\lambda, \qquad (5)$$

où $\varphi(p)$ est la transformée de Laplace (ou image symbolique) de $f(t)$

$$\varphi(p) = p\int_0^\infty e^{-pt} f(t)\,dt \subset f(t).$$

La relation (4′) est un cas particulier de (5) avec

$$\varepsilon = +1,$$
$$p = a,$$
$$f(\lambda - \varepsilon) = f(\lambda - 1) = [(\lambda - 1)(\lambda - 1 + 2)]^{\frac{1}{2}}.$$

Le formulaire de Mc Lachlan-Humbert [4] fournit l'image symbolique de $[t(t+2)]^{\frac{1}{2}}$

$$[t(t+2)]^{\frac{1}{2}} \supset \varphi(a) = -\frac{\pi}{2} e^a H_1^{(1)}(ia),$$

où $H_1^{(1)}$ est la fonction de Hankel d'ordre 1.

D'après (4′) et (5), on a

$$C_0(a) = \frac{1}{a} e^{-a} \varphi(a),$$

d'où finalement

$$C_0(a) = -\frac{\pi}{2}\frac{1}{a} H_1^{(1)}(ia) = -\frac{\pi}{2}\frac{i}{z} H_1^{(1)}(z) \qquad (6)$$

en posant $z = ia$.

4. D'après la relation (3), on a

$$C_m = (-1)^{m+1}\frac{\pi}{2}\frac{d^m}{da^m}\left[\frac{1}{a} H_1^{(1)}(ia)\right]$$
$$= \frac{\pi}{2}(-1)^m i^{m-1}\frac{d^m}{dz^m}\left[\frac{1}{z} H_1^{(1)}(z)\right]. \qquad (7)$$

L'emploi des formules de récurrence [4]

$$\frac{d}{dz} H_0^{(1)}(z) = -H_1^{(1)}(z),$$

$$\frac{d}{dz} H_1^{(1)}(z) = -\frac{1}{z} H_1^{(1)}(z) + H_0^{(1)}(z)$$

permet d'exprimer le développement de (7) à l'aide des seules fonctions de Hankel (argument imaginaire) d'ordre *zéro* et d'ordre *un* $H_0^{(1)}(ia)$ et $H_1^{(1)}(ia)$.

On obtient ainsi pour les cinq premières fonctions

$$C_0 = -\frac{\pi}{2}\frac{1}{a} H_1^{(1)}(ia),$$

$$C_1 = -\frac{\pi}{2}\left[\frac{2}{a^2} H_1^{(1)}(ia) - \frac{i}{a} H_0^{(1)}(ia)\right],$$

$$C_2 = -\frac{\pi}{2}\left[\left(\frac{6}{a^3} + \frac{1}{a}\right) H_1^{(1)}(ia) - \frac{3i}{a^2} H_0^{(1)}(ia)\right],$$

$$C_3 = -\frac{\pi}{2}\left[\left(\frac{24}{a^4} + \frac{5}{a^2}\right) H_1^{(1)}(ia) - \left(\frac{12}{a^3} + \frac{1}{a}\right) i H_0^{(1)}(ia)\right],$$

$$C_4 = -\frac{\pi}{2}\left[\left(\frac{120}{a^5} + \frac{27}{a^3} + \frac{1}{a}\right) H_1^{(1)}(ia) - \left(\frac{60}{a^4} + \frac{6}{a^2}\right) i H_0^{(1)}(ia)\right].$$

Les valeurs numériques des C_m se déduisent facilement de tables des fonctions réelles $H_1^{(1)}(ia)$ et $iH_0^{(1)}(ia)$ [6].

Manuscrit reçu le 22 mars 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Tillieu J. et Guy J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 1402.
[2] Coulson C. A. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1942, **38**, 210.
[3] Humbert P. et Colombo S. — Le calcul symbolique et ses applications à la Physique mathématique. *Mém. Sc. Math.*, 1947, **105**, 8.
Parodi M. — Applications physiques de la transformation de Laplace. *Publ. C. N. R. S.*, 1948, p. 19.
[4] McLachlan N. W. et Humbert P. — Formulaire pour le calcul symbolique. *Mém. Sc. Math.*, 1941, **100**, 14 et 6.
[5] Goudet G. — Les fonctions de Bessel, Masson, 1954, p. 24-27.
[6] Par exemple : Jahnke E. et Emde F. — Table of functions. Dover Public., 1945.

ÉTUDE DES MÉTHODES DE RENFORCEMENT DES TRACES DANS LES ÉMULSIONS NUCLÉAIRES

Par Jean-Pierre LONCHAMP et Madeleine MORGENTHALER-METZ,
Laboratoire de Physique Corpusculaire, Strasbourg.

Sommaire. — On étudie systématiquement les différents procédés de renforcement chimique des traces dans les émulsions nucléaires. Les meilleurs résultats sont obtenus par blanchiment au chlorobromure mercurique suivi d'un redéveloppement à l'amidol. Les conditions optima ont été recherchées. On étudie une application du renforcement des traces d'électrons pour le dosage des rayons β.

Introduction. — L'étude des procédés de renforcement des clichés photographiques est loin d'être une étude récente. Les premières références bibliographiques remontent à 1852. C'est entre 1890 et 1910 que nous pouvons trouver la grande majorité des travaux qui s'y rapportent. Depuis cette époque, le nombre des études consacrées au renforcement a régulièrement diminué.

Actuellement, le matériel à très grande sensibilité dont chacun peut disposer diminue beaucoup l'intérêt pratique des techniques de renforcement.

Dans une des rares études récentes [1], R. B. Willcock a mis l'accent sur le fait que les recettes de renforcement élaborées vers 1900, et figurent dans tous les manuels classiques de photographie, ne s'appliquent pas toujours exactement aux émulsions actuelles. Beaucoup d'idées admises jusqu'ici peuvent se trouver remises en question.

Si nous passons au domaine des émulsions destinées à la physique nucléaire, il faut se rappeler que celle-ci diffèrent par bien des points des émulsions ordinaires. Mentionnons, entre autres, une plus forte concentration en AgBr, un plus petit diamètre moyen des grains, une plus grande épaisseur de l'émulsion ainsi qu'une maturation différente.

On peut donc prévoir que le comportement des émulsions nucléaires vis-à-vis des agents de renforcement se révèlera différent de celui des émulsions ordinaires. Une telle différence de comportement a déjà été mise en évidence pour d'autres processus physicochimiques : le fixage, par exemple [2].

Après les premiers essais de Powell et collaborateurs [3] en 1946, un travail expérimental sur les renforcements, suggéré par G. P. S. Occhialini a été entrepris par H. Braun, J. Cornil, G. Meulemans [4], qui obtinrent des résultats intéressants par l'emploi du chlorure mercurique pour des plaques sensibles au minimum d'ionisation et ayant jusqu'à 200 μ d'épaisseur. Ce travail partiel méritait d'être suivi d'un travail plus étendu et plus systématique.

Il nous paraît utile de justifier dès maintenant l'intérêt que peut présenter un travail consacré aux techniques de renforcement dans les émulsions nucléaires :

1° La technique de l'intensification permet de « sauver » des plaques sous-développées accidentellement.

2° Dans le cas des plaques très épaisses (600 μ et plus) il sera possible de renforcer les parties superficielles de l'émulsion, dans lesquelles les grains d'argent sont souvent attaqués par l'action trop prolongée du bain de fixage.

3° *Le problème de la discrimination* entre traces dues à des particules, par exemple de charge 1 et 2 d'énergie moyenne ou faible, est parfois difficile, voire même impossible dans les émulsions à grande sensibilité (du type Ilford G_5 par exemple).

Il est bien connu que le sous-développement favorise la discrimination, mais on est limité dans cette voie par le fait que le sous-développement ne fera pas apparaître les traces de particules faiblement ionisantes (électrons rapides, mésons, etc.).

On peut espérer trouver une solution élégante aux problèmes de discrimination, en combinant le sous-développement avec un renforcement progressif commode.

4° Les possibilités de renforcement permettent d'envisager sous un jour nouveau le développement des émulsions épaisses. La méthode du cycle de température de Dilworth, Occhialini, Payne [5] entraîne des modifications assez brusques des tensions internes dans les émulsions, pouvant provoquer des distorsions gênantes. Il est incontestable qu'un développement à basse température tel qu'il a été suggéré par P. Demers éliminerait cet inconvénient, mais ce procédé, assimilable à un sous-développement, devra être complété par un renforcement des traces obtenues.

Nous voudrions enfin préciser l'objectif et les limites assignés à ce travail.

Il s'agit d'étudier, sur des traces nucléaires, les différences techniques de renforcement, de dégager les meilleures conditions opératoires, de comparer l'efficacité des divers processus, en préciser les avantages et les inconvénients.

Dans cette étude expérimentale préliminaire, nous n'avons pas appliqué ces méthodes aux problèmes de Physique nucléaire dont quelques-uns ont été mentionnés plus haut.

Techniques expérimentales utilisées. — L'étude du renforcement est relativement simple en photographie ordinaire. Une émulsion ayant reçu des luminations différentes formant une gradation, est développée jusqu'à une certaine valeur des densités; celles-ci sont mesurées. On procède ensuite à un renforcement, et on mesure les nouvelles valeurs des densités des diverses plages. Pour chacune d'elles, on peut ainsi définir un coefficient de renforcement, mesuré par le rapport des densités après et avant traitement.

L'étude du renforcement en photographie ordinaire est simplifiée par le fait que l'on peut suivre visuellement les différents stades du processus. Une telle facilité n'existe pas dans le cas des émulsions nucléaires, où l'on n'étudie pas d'une façon courante des plages, mais uniquement des « traces » observables au microscope. Le critère de renforcement utilisé en photographie ordinaire ne peut donc s'appliquer au cas des émulsions nucléaires.

Dans ce dernier cas, nous pouvons envisager *deux critères* :

1° Pour des traces « continues » dans lesquelles les grains d'argent sont jointifs, par exemple des traces α de moyenne ou faible énergie, développées normalement, on peut mesure leur « épaisseur » moyenne, c'est-à-dire leur aire projective avant et après renforcement et définir un coefficient de renforcement par le rapport des deux aires. Dans ce cas, seule une augmentation du dépôt métallique donnera lieu à un renforcement.

2° Pour des traces *discontinues*, lorsque les intervalles lacunaires sont suffisamment petits, l'effet du renforcement consistera à combler ces lacunes par suite du grossissement des grains, ou de l'augmentation de leur nombre. On peut donc définir un coefficient de renforcement par le rapport entre le nombre de lacunes contenu dans une longueur de trace donnée avec renforcement, et le nombre de lacunes pour la même longueur, après renforcement.

Il est évident que ce critère ne sera pas applicable pour des traces très sous-développées, où des très petits grains d'Ag se trouvent séparés par des intervalles lacunaires de quelques microns. Il peut alors arriver que le seul effet du renforcement soit de grossir les grains déjà existants, sans diminuer le nombre des lacunes.

Les deux critères peuvent être intéressants. Le second a l'avantage de la simplicité et se rapproche davantage des conditions expérimentales que nous avons rencontrées; c'est celui que nous avons utilisé pour apprécier les différentes méthodes étudiées.

Choix des traces utilisées. — Pour des raisons de commodité, nous avons surtout utilisé des traces de particules α, spécialement les traces de la famille du thorium. Cet élément est introduit par imprégnation, les traces sont réparties au hasard dans toute l'épaisseur de l'émulsion, ce qui permet de se rendre compte si le processus de renforcement utilisé présente une action homogène dans toute l'épaisseur de l'émulsion.

L'utilisation de cette méthode nécessite un certain nombre de précautions :

— élimination du sel de thorium par lavage prolongé en vue d'éviter un effet désensibilisateur;

— tenir compte de l'existence de « traces mouillées ». On peut réduire fortement leur proportion en diminuant la durée d'imprégnation et de séchage par rapport au temps de pose.

Sous-développement. — L'émulsion venant du lavage est développée durant 10 mn dans un révélateur standard au paradiaminophénol dont la température est maintenue à 5° C.

Après fixage, l'élimination totale de l'hyposulfite est absolument nécessaire sous peine de perturber les opérations de renforcement.

Mesure du voile. — Au cours du renforcement, il y a également intensifisation du « voile ».

Nous entendons par « voile » l'ensemble des grains développés : voile au sens habituel, plus les grains isolés des traces d'électrons lents et rapides, et des autres traces cosmiques, à l'exception des gros amas caractéristiques que constituent les fins de trajectoire d'électrons.

Les mesures ont été faites à une profondeur de 10 μ au-dessous de la surface de l'émulsion. Afin d'éviter l'influence de zones où le voile pourrait être systématiquement plus fort ou plus faible, nous avons exploré des surfaces en forme de bandes rectangulaires de quelques microns de largeur et de plusieurs centimètres de long.

Techniques de renforcement.

I. **Principe.** — Il s'agit essentiellement d'accroître la masse métallique grâce à un dépôt autour de l'image initiale.

Les méthodes d'intensification utilisées jusqu'à

présent en photographie ordinaire sont essentiellement basées sur deux types de procédé :

1° Un procédé *physique*, conduisant à un dépôt direct d'argent ou d'un autre métal sur les grains de l'image initiale;

2° Un procédé *chimique* comportant deux étapes successives :

a. L'étape de *blanchiment* au cours de laquelle l'image argentique est modifiée par l'action d'un sel oxydant. L'argent métallique est transformé en ion Ag^+ qui entre généralement dans la constitution d'un sel ou d'un complexe insoluble d'argent et d'un autre métal.

b. L'étape de *noircissement*, c'est-à-dire le retour au métal (argent ou autre métal de couleur foncée) ou à un composé métallique sombre (par exemple un sulfure d'argent ou de mercure).

Seul le renforcement chimique est étudié ici.

II. **Renforcement au mercure.** — Ce procédé est préconisé par tous les auteurs en photographie ordinaire. Nous l'avons étudié, avec toute les variantes possibles.

Le principe en est le suivant :

1° Le blanchiment est obtenu par l'action oxydante d'une solution de chlorure mercurique sur l'image argentique

$$Cl_2Hg + Ag \rightarrow ClAg, ClHg,$$

il se forme un complexe blanc de chlorure mercuroso-argentique.

2° Le noircissement consiste en la réduction de ce complexe, avec réapparition d'une image métallique, formée généralement d'un ensemble d'argent et et de mercure.

1. Réalisations expérimentales du blanchiment. — Le chlorure mercurique pur est très peu soluble dans l'eau. La solubilité est avantageusement augmentée si le sel se trouve associé à des ions chlore; on réalise cette condition en ajoutant un peu de ClH à la solution; par la même occasion, on augmente la stabilité du sel mercurique, tout en évitant la combinaison de celui-ci avec la gélatine. Ces conditions se trouvent également réalisées si l'on remplace ClH par du BrK.

Différentes concentrations de solution de blanchiment ont été essayées.

Des fragments d'une même plaque Ilford G_2, 50 μ, sous-développés dans des conditions identiques, ont été séparément immergés pendant la même durée (30 mn) dans les bains de blanchiment suivants :

Bain *a* (pour 100).		Bain *b* (pour 100).		Bain *c* (pour 100).		Bain *d* (pour 100).	
Cl_2Hg...	1	Cl_2Hg...	0,5	Cl_2Hg...	1	Cl_2Hg...	3
ClH....	0,5	BrK....	0,5	BrK....	1	BrK....	3

Redéveloppés dans les mêmes conditions (immersion d'une demi-heure dans un bain d'amidol), les différents fragments présentaient les caractéristiques suivantes, le coefficient de renforcement représentant le rapport entre le nombre de lacunes sur le fragment témoin et le nombre de lacunes sur le fragment étudié :

	Fragment *a.*	*b.*	*c.*	*d.*
Coefficient de renforcement.....	$1,6_5$	$1,7_5$	$1,8_8$	$2,8_0$
Voile : nombre de grains par $10^3\mu^2$.....................	12	13	12	9

Le bain le plus efficace est donc le bain *d*, contenant Cl_2Hg et BrK, à raison de 3 pour 100 de chaque sel; il semble donc que ces proportions se rapprochent de la dose optimum; nous ne les avons pas forcées, un excès pouvant causer une dégradation de la gélatine.

Nous avons ensuite recherché quelle était l'influence de la durée du blanchiment. Les opérations autres que le séjour dans le bain de blanchiment étant évidemment réalisées dans des conditions identiques, les fragments d'une même G_5, 50 μ, ont donné les résultats suivants :

Durée du blanchiment.	5 mn.	30 mn.	60 mn.
Coefficient de renforcement.....	$1,7_0$	$1,6_2$	$1,6_2$
Voile, en nombre de grains par 1000 μ^2.....................	16	6	6

Le coefficient de renforcement ne semble pas affecté par la durée du bain. Par contre, un séjour plus prolongé entraîne une diminution du voile.

Tenant compte de ces résultats, nous avons adopté, pour la suite de nos essais, comme conditions de blanchiment optima : bain de 30 mn, dans une solution à 3 pour 100 Cl_2Hg et 3 pour 100 BrK.

2. Étude expérimentale des divers procédés de noircissement. — A. *Noircissement par des composés minéraux : Noircissement à l'ammoniaque.* — L'action de NH_4OH sur le complexe mercuroso-argentique entraîne la dissolution du sel d'argent. Seul le chlorure mercureux est norici, sous forme d'un complexe aminé, le chloramidure de mercure, $ClNH_2Hg$, dans lequel se trouve dispersé du mercure métallique. L'ensemble prend une teinte grise.

L'étude du processus chimique, ainsi que les résultats obtenus antérieurement en photographie ordinaire (en particulier : instabilité de l'image en fonction du temps) modéraient notre espoir d'obtenir, par ce procédé, un résultat satisfaisant. Des essais multiples ne nous ont conduit, en effet, qu'à des résultats décevants; les traces sont irrégulières, les grains sont pâles et, pour un diamètre légèrement agrandi par rapport aux grains de la plaque témoin, ils se présentent comme des perles, troués en leur

centre (¹). Les traces sont d'autant plus attaquées que le séjour dans le bain ammoniacal est plus long; l'effet solvant de l'ammoniaque sur la partie argentique du complexe gêne le noircissement dû à la formation du complexe mercureux. Nos observations rejoignent celles que l'on peut trouver dans la littérature [6] pour les émulsions ordinaires.

Noircissement au cyanure. — Cette méthode, préconisée par Monckhoven [7], consiste à soumettre la plaque, préalablement blanchie au bromure, à l'action d'un cyanure double d'argent et de sodium (ou un autre alcalin). Ce cyanure double conduit vraisemblablement à la formation d'un *autocomplexe* d'argent, $[Ag(CH)_2]^- Ag^+$, insoluble, et d'un complexe de mercure soluble. Ici encore, les effets de renforcement et de dissolution composent de telle façon à donner un renforcement insignifiant.

Noircissement par sulfuration. — La solution de noircissement est une solution de monosulfure de sodium, donc l'action doit se manifester par l'apparition de sulfures insolubles de mercure et d'argent, de couleur sombre. Plusieurs concentrations (de 0,5 à 10 g/l), et plusieurs durées de séjour dans la solution ont été essayées, vainement, le noircissement se fait très mal, les quelques grains qui apparaissent semblent rongés en leur centre.

Noircissement au sulfite. — On utilise une solution de sulfite de sodium anhydre, légèrement acidifiée par l'addition d'un peu de bisulfite. Le sulfite, agissant comme un réducteur doux, devrait faire réapparaître à l'état métallique une partie de l'argent et du mercure, le reste passant à l'état de sulfites doubles solubles; mais de telles solutions, réalisées sans addition du moindre révélateur organique, ne nous ont donné que des images pâles, sans renforcement apparent. Le renforcement au sulfite est en général décrit dans la littérature comme étant un renforcement « faible ».

Noircissement au ferrooxalate de potassium. — La solution utilisée est préparée au moment de l'emploi dans les proportions suivantes : 1 vol SO_4Fe à 25 pour 100; 3 vol d'oxalate de K à 25 pour 100; + 3 g/l d'acide tartrique. On obtient ainsi une solution rouge, légèrement acide, de ferrooxalate de potassium. L'image blanchie se trouve entièrement réduite à l'état métallique; l'opération peut être répétée plusieurs fois, mais on reste néanmoins dans cette répétition par la forte augmentation du voile. Pour les plaques renforcées une ou deux fois, on observe, d'un renforcement à l'autre, une augmentation très nette du volume des grains et des amas, les lacunes dans les traces devenant de plus en plus courtes. Les résultats suivants correspondent à une G_5, 50 μ, dont les fragments, blanchis dans les conditions optima, ont été immergés 25 mn dans le bain de ferrooxalates.

	Témoin.	Fragment renforcé une fois.	deux fois.	trois fois.
Coefficient de renforcement	–	2	3	Traces indéchiffrables
Voile : grains pour 1000 μ^2	8	29	128	Grosses taches

La forte augmentation de voile, très gênante pour l'observation des plaques, est tout à fait prohibitive, et entraîne l'abandon de ce renforcateur, dont l'action est trop brutale.

B. *Noircissement par des composés organiques : Essai au pyrocatéchol.* — Immergée dans une solution à 1 pour 100 de pyrocatéchol, la plaque noircit très rapidement; pour un coefficient de renforcement faible, le voile est intense.

*Essai à l'*I. D.₁₉ : Les dilutions suivantes ont été essayées :

Dilution.		Coefficient de renforcement.
100 cm³ révélateur	100 eau	1,8₂
25 révélateur	175 eau	1,6₂
10 révélateur	190 eau	1,6₂.

Le voile atteint une densité moyenne de 20 grains pour 1000 μ^2 pour le premier fragment et son intensité croît avec la dilution. Les résultats obtenus ainsi sont nettement supérieurs à ceux que nous donnaient des noircissements à l'hydroquinone pure (1,2) ou au génol pur (1,12).

Essai au glycin (acide *p*-oxyphénylaminoacétique). — Dans un article consacré au renforcement pour la photographie ordinaire, Willcock [1] indique que la concentration en sulfite peut avoir une forte influence; il précise même que sans sulfite, le renforcement n'a pas lieu. Nous avons essayé, pour une même quantité de glycin (9 g/l) de proportions de sulfite 0,1 pour mille et 2 pour 100.

Concentration en sulfite.	0.	1 pour 1000.	2 pour 100.
Coefficient de renforcement	1,5₆	1,8	1
Voile : grains pour 1000 μ^2	Très abondant	11,8	Plaque très sombre

Ces résultats ne correspondent pas exactement à ceux que Willcock obtient en photographie ordi-

(¹) Un tel aspect est comparable à celui observé en utilisant des révélateurs contenant de l'hyposulfite de sodium.

naire, puisque la solution privée de sulfite donne déjà un certain renforcement. On notera l'existence d'une concentration optimum de l'ordre de 1 pour 1000; pour les fortes concentrations en sulfite, on peut penser que l'effet dissolvant mentionné plus haut devient prohibitif. Des essais de renforcement successifs avec une solution à 9 pour 1000 de glycin et 1 pour 1000 de sulfite nous ont donné les résultats suivants :

	Renforcé		
	une fois.	deux fois.	trois fois.
Coefficient de renforcement...	1,2	1,2	1,5

Noircissement à l'amidol. — La recette standard du renforcateur à l'amidol, que nous appellerons par la suite « amidol normal », est la suivante : pour 1000 cm_3 d'eau : 34 g BO_3H_3; 18 g SO_3Na_2; 8 cm^3 de solution BrK à 10 pour 100; 4,5 g amidol. Nous avons essayé d'autres solutions :

— *Solution a* : recette ci-dessus.

— *Solution b* : contient uniquement 18 g SO_3Na_2 et 4,5 g amidol.

— *Solution c* : ne contient que 4,5 g d'amidol à l'exclusion de tout autre produit.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Solution utilisée.	*a.*	*b.*	*c.*
Coefficient de renforcement...........	2,3₅	2,3₅	2,3₅
Voile : grains pour $10^3 \mu^2$.............	14	15	Intense, généralisé, plaque très sombre

Ces résultats sont intéressants, ils nous montrent qu'à proportion égale d'amidol, le renforcement est le même. Seuls varient le voile et la netteté de l'image. Nous adopterons donc, par la suite, la solution complète *a*.

Dilution de la solution. — Des fragments de G_5 sous-développés et blanchis dans des conditions identiques ont été noircis pendant 30 mn dans des solutions différemment diluées :

	Amidol				
	« normal ».	dilué 5 ×.	dilué 10 ×.	dilué 20 ×.	dilué 50 ×.
Coefficient de renforcement..........	2	2,35	2,80	2,54	2,40
Voile : grains pour 1000 μ^2..........	25	20	22	21	23

On constate un optimum situé au voisinage d'une dilution de 10 ×. Le voile est indépendant de la dilution entre les limites utilisées.

Durée du noircissement. — Elle a été trouvée sans influence, ceci pour les émulsions de 50 μ d'épaisseur.

Répétition du renforcement. — Des essais ont été faits sur deux séries ayant subi des sous-développements différents.

		Renforcée		
	Témoin.	une fois.	deux fois.	trois fois.
Première série sous-développée (5 mn à 4°).				
Densité de lacunes...	28/40	11/40	6/40	3/40
Coefficient de renforcement...........	–	2,5	4,7	9,3
Voile : grains pour 1000 μ^2...........	5	15	21	21 + gros amas
Deuxième série sous-développée (5 mn à 1°).				
Densité de lacunes...	21/40	15/40	10/40	6/40
Coefficient de renforcement...........	–	1,4	2,1	3,8₅
Voile : grains par 1000 μ^2...........	4	12	14	36

Il n'est pas étonnant que le coefficient de renforcement soit plus faible dans le cas de la plaque fortement sous-développée ; les lacunes sont, en effet,

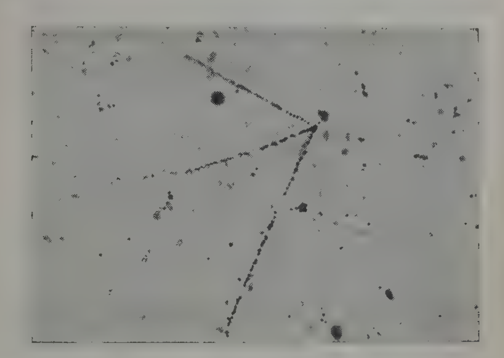


Fig. 1. — Plaque témoin.

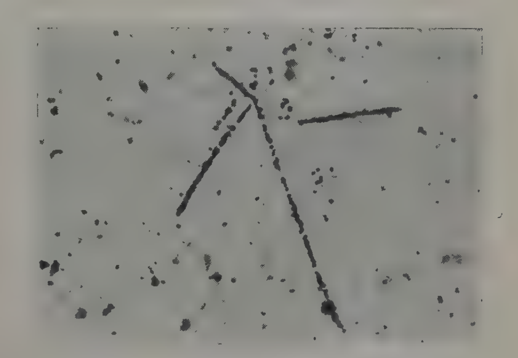


Fig. 2. — Après 1 renforcement

très grandes; les grains sont plus fins et il faut un dépôt métallique très important pour rendre deux

grains jointifs. Cependant, dans l'un et l'autre cas, les résultats sont satisfaisants, et l'amélioration de l'image s'accompagne d'un voile qui ne devient que lentement prohibitif. Les figures 1 à 4 nous permettent d'observer les transformations d'une G_5, 50 μ, renforcée une, deux et trois fois, à l'aide d'une solution d'amidol diluée 10 fois. Le fragment renforcé deux fois est assez comparable au point de vue aspect des traces à un fragment ayant subi un développement normal complet (I. $D._{19}$, 40 mn) (*fig.* 5).

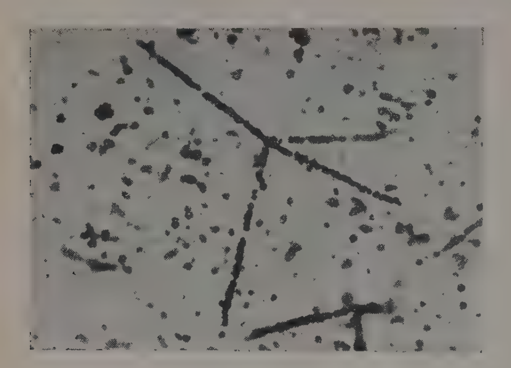


Fig. 3. — Après 2 renforcements.

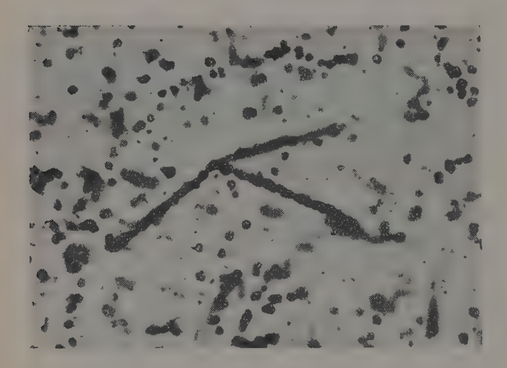


Fig. 4. — Après 3 renforcements.

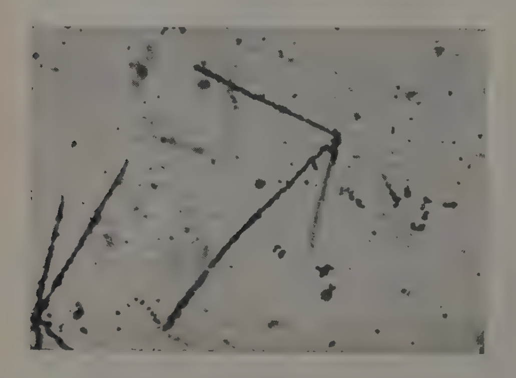


Fig. 5. — Développement normal.

Essais de noircissement à l'amidol sur différents types de plaques. — Les résultats obtenus par l'amidol sur des plaques G_5, 50 μ, nous ont incité à étendre la méthode aux autres types d'émulsion utilisés couramment en photographie nucléaire. Des essais ont été faits sur des D_1, 50 μ. Ces plaques étant peu sensibles, l'étude d'un fragment sous-développé ne révèle que très peu d'événements (²) (11 étoiles pour 20 champs). Les traces α sont rares, formées de grains très fins, séparés par de très longs intervalles; un comptage statistique des lacunes est impraticable. Mais nous avons constaté, en multipliant les renforcements, l'apparition sur la plaque d'un nombre d'événements plus grands (36 étoiles pour 20 champs sur une plaque renforcée une fois; 41 étoiles pour 20 champs pour une plaque renforcée deux fois); les images augmentent de volume, avec rétrécissement des lacunes, dont certaines parviennent à être comblées au bout du second ou du troisième renforcement. Mais la rapide montée du voile rend difficilement déchiffrable une plaque renforcée trois fois. Le renforcement d'une C_2, 50 μ, se révèle également satisfaisant. Pour une plaque de cette espèce, impressionnée suivant la méthode habituelle, sous-développée 6 mn à 5°, puis blanchie et renforcée dans les conditions optima, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Renforcée une fois.	Renforcée deux fois.	Renforcée trois fois.
Coefficient de renforcement......	2	3	5

La montée du voile n'est pas prohibitive. L'efficacité du renforcement semble un peu moindre que dans le cas d'une G_5; ceci peut être lié aux dimensions plus faibles des grains vierges dans une C_2.

III. **Autres méthodes de renforcement.** — 1. Le renforcement au cuivre consiste à « blanchir » l'image sous forme d'iodures d'Ag et de Cu à partir desquels on fait ensuite précipiter le métal par immersion dans une solution de NO_3Ag. Nous avons obtenu par ce procédé des plaques très colorées, au voile intense, ne présentant aucun renforcement.

Le renforcement au chrome, préconisé par Seyewetz et Lumière [8] nous a également conduits à un résultat négatif.

2. Le renforcement au nitrate d'uranium, devant conduire à un dépôt coloré, a été essayé suivant plusieurs recettes. Que ce soit en bain unique, ou en deux bains successifs, le traitement a toujours provoqué une destruction de l'image

(²) Cette perte d'événements pour des émulsions de faible sensibilité a été signalée pour la première fois par J. P. Lonchamp (*J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 333).

initiale : les grains pâlissent, sans augmenter de dimensions, et les traces sont souvent distordues.

IV. **Conclusions.** — En comparant nos résultats à ceux qui sont donnés pour la photographie ordinaire par la plupart des auteurs, il semble que le renforcement en photographie nucléaire est soumis à des conditions beaucoup plus strictes.

1° Le blanchiment de l'image par des oxydants tels que le chlorochromate ou le ferricyanure s'est toujours révélé défavorable, de même que le blanchiment à l'iodure. Seul le blanchiment au chlorobromure mercurique nous a donné des résultats positifs.

2° Le noircissement s'est révélé défectueux toutes les fois que nous avons utilisé des composés ayant une action partiellement solvante : le sulfite, l'ammoniaque, le cyanure ne donnent pas d'image satisfaisante. Seuls peuvent être utilisés des révélateurs organiques, additionnés d'un peu de sulfite. Ces deux faits peuvent vraisemblablement être attribués à la finesse des grains des émulsions nucléaires. Rappelons la technique qui a été, pour nous, la plus efficace et la plus reproductible :

Solution de blanchiment :

3 pour 100 Cl_2Hg + 3 pour 100 BrK;

la plaque y est immergée 30 mn.

Solution de noircissement : 1000 cm³ d'eau; 18 g SO_3Na_2; 34 g BO_3H_3; 8 cm³ de BrK dissout à 1 pour 100; 4,5 g amidol; étendue dix fois au moment de l'emploi, l'immersion dans le bain de noiricissement est de 30 mn. Lorsque les plaques sous-développées sont sèches au moment du renforcement, il est nécessaire de procéder avant renforcement à une imprégnation préalable dans une solution à 0,5 pour 100 de carbonate de sodium. Une plaque fortement desséchée au gel de silice durant 12 jours a donné après imprégnation de 48 h un excellent renforcement. Une plaque maintenue sèche durant 24 h a été renforcée dans de bonnes conditions après une imprégnation de 24 h. Notre étude de renforcement a été faite sur des plaques impressionnées par des particules α. On est en droit de penser que les méthodes mises au point s'appliquent également à d'autres traces. Nous avons vérifié cette hypothèse sur les traces d'électrons dans une émulsion G_5. Les figures 6 et 7 représentent une trace d'électron dans une plaque sous-développée (*fig.* 6), puis dans une plaque renforcée (*fig.* 7). On peut se rendre compte que le degré de renforcement est sensiblement le même pour une trace d'électron et pour une trace α. Nous avons mis au point une application intéressante du renforcement des traces d'électrons. Pour cela, nous avons utilisé une préparation histophotographique [3] consistant en une coupe mince d'une rate de rat, auquel on avait injecté du Co_{60}, émetteur β; la coupe est recouverte d'une couche mince d'émulsion photographique G_5. Les traces d'électrons sont bien visibles au niveau



Fig. 6.

des coupes et dans leur voisinage. L'énergie maximum du Co_{60} est de 300 keV, soit un parcours d'environ 300 μ dans l'émulsion. Les traces d'électrons se présentent sous forme très lacunaire sauf en fin de parcours où elles sont continues et subissent un

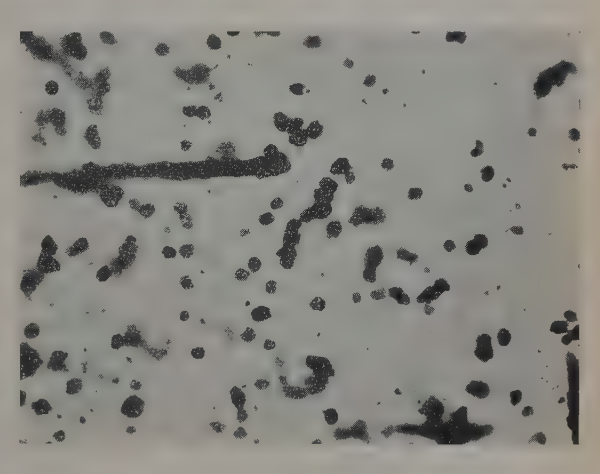


Fig. 7.

« scattering » très important. Ces traces d'électrons sont noyées dans un voile (voile d'émulsion augmenté du voile du Co_{60}, et la visibilité des traces discontinues est conditionnée par la valeur du rapport entre la densité des grains de la trace et la densité du voile.

[3] Obligeamment prêtée par Mlle C. Gégauff.

Nous avons procédé à un comptage de traces d'électrons dans un même volume d'émulsion, avant et après renforcement. La statistique a porté, d'une part, sur les parties lacunaires des traces, d'autre part, sur les fins de traces.

Résultat :

	Traces lacunaires.	Fins de traces.
Avant renforcement..........	159	77
Après renforcement..........	158	146

L'examen de ces résultats nous conduit à la conclusion suivante :

1° Le nombre de traces lacunaires comptées n'a pas augmenté; en effet, la distance entre deux grains consécutifs est grande (environ 2 μ) et le grossissement des grains n'est pas suffisant pour modifier la densité de lacunes.

2° Le nombre de fins de traces comptées est très supérieur après renforcement. L'explication en est la suivante : avant renforcement un certain nombre de traces se confondent avec des amas accidentels de voile et échappent de ce fait au comptage; l'effet du renforcement est de souder quelques grains à l'amas terminal, ce qui augmente ses dimensions, donc sa visibilité; il ne peut alors échapper au comptage.

Un second renforcement ne semble pas recommandable; son effet sur le voile devient relativement important et contrarie plutôt la discrimation entre voile et traces.

En résumé, le comptage des traces d'électrons, qui présente un intérêt certain en biologie pour des dosages d'éléments radioactifs en très faible quantité, est grandement amélioré par l'utilisation d'un renforcement, après développement normal des émulsions.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique corpusculaire de l'Université de Strasbourg. Nous remercions vivement son Directeur, M. le Professeur Cüer pour l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail et pour les suggestions qu'il a bien voulu nous faire.

Manuscrit reçu le 29 avril 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Willcock R. B. — *Brit. J. Phot.*, 1949, **96**, 39.
[2] Lonchamp J. P. et Braun H. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 139 A.
[3] Powell C. F., Occhialini G. P. S., Livesey D. L. et Chilton W. M. — *J. Sc. Instr.*, 1946, **23**, 102.
[4] Braun H., Cormil J. et Meulemans G. — Communication au Congrès de Bergamo, 1952.
[5] Dillworth C. C., Occhialini G. P. S. et Payne R. M. — *Nature*, 1948, **162**, 102.
[6] Glafkides P. — *Chimie Photographique*, p. 100 et sq.
[7] Monckhoven A. — *Phot. Korr.*, 1879, **16**, 208.
[8] Seyewetz A. et Lumiére A. L. — *Brit. J. Phot.*, 1919, **66**, 451.

LETTRES A LA RÉDACTION

MÉTHODE D'ÉVAPORATION DES MÉTAUX PAR ARC INTERMITTENT DANS LE VIDE

Par B. VODAR, S. MINN et Mlle S. OFFRET,

Laboratoire des Hautes Pressions,
Bellevue (Seine-et-Oise).

Il n'est pas facile, à l'aide des moyens habituels, d'évaporer dans le vide des quantités importantes d'un métal très réfractaire. Le chauffage par bombardement électronique (four cathodique) de O'Bryan [1] ou le canon à électrons de Jacquinot et de ses collaborateurs [2] permettent d'atteindre de hautes températures mais obligent toutefois à employer des potentiels élevés; en outre, ces procédés s'appliquent surtout aux substances qu'il n'est pas nécessaire de fondre (par exemple, C, Cr) ou dans le cas contraire nécessitent l'emploi d'un creuset. La méthode d'évaporation du carbone utilisant l'échauffement par effet Joule d'une résistance de contact ne semble s'appliquer également qu'aux substances facilement sublimables [3].

L'arc basse tension sous vide élevé est un phénomène transitoire qui paraît avoir été peu étudié bien qu'on le rencontre dans les interrupteurs sous vide et qu'il ait été utilisé (1) notamment par M. Gondet [4] comme source lumineuse pour la spectrographie dans l'ultraviolet lointain. Nous donnons ici quelques résultats qui montrent qu'un tel arc peut servir à obtenir des dépôts métalliques sous vide.

Nous nous sommes servis d'un arc interrompu à l'aide d'un vibreur (*figure*); le vide initial était meilleur que 10^{-6} mm Hg, la fréquence de contact était de quelques dizaines de périodes par seconde, l'arc était alimenté sous 110 V CC, en série avec une résistance de 10 Ω, le courant moyen (lu sur un ampèremètre assez inerte) était habituellement de 10 A. Les supports devant recevoir le dépôt étaient placés à 7 cm de l'arc.

On constate que l'anode s'échauffe plus que la cathode, mais c'est presque exclusivement la cathode qui s'évapore et qui s'use. Le dégazage préalable des électrodes est important car il assure un fonctionnement sans effluve; ce dégazage peut se faire par chauffage par effet Joule sous vide ou bien par l'arc lui-même en prenant successivement chaque électrode comme anode.

(1) Les arcs dits sous vide généralement utilisés en spectroscopie sont des arcs entretenus sous des pressions relativement fortes.

Dans les conditions ci-dessus, avec des électrodes plates de 0,3 mm d'épaisseur et de 3 mm de large, on obtient en quelques minutes un dépôt opaque de Pt ou en quelques secondes un dépôt de résistivité superficielle (par centimètre carré) de 10^3 Ω. Les substances que nous avons évaporées avec succès sont les suivantes : C, W, Pt, Ir, Cr, Au, Zn; le cuivre et l'aluminium s'évaporent mal. Pour les alliages, contrairement à ce qui se passe pour l'arc dans l'air, les vapeurs paraissent surtout contenir le métal le plus volatil qui distille sous vide (par exemple on obtient avec le laiton des dépôts de Zn).

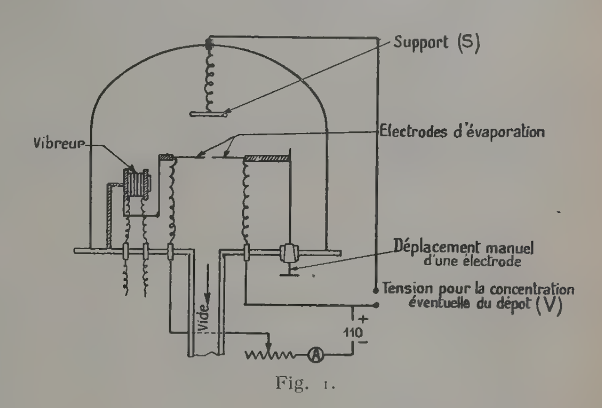


Fig. 1.

Pour étudier la nature des particules évaporées, nous avons appliqué des potentiels V (de l'ordre de 1000 V) aux lames-supports S rendues conductrices par un dépôt métallique préalable de couleur différente de celle du métal à recueillir. Avec $V < 0$, une violente décharge se produit, qui arrache une partie du dépôt de S. Avec $V > 0$, on constate généralement (du moins avec certitude pour C, W et Au) que la *presque totalité du métal déposé est concentrée sur le support porté au potentiel* (aucun dépôt notable n'est observé sur des lames de verre isolées ou sur des pièces conductrices au potentiel de la terre).

Cette concentration du dépôt peut être très avantageuse dans le cas des métaux coûteux ou rares; il est aussi possible de concentrer un dépôt sur une surface qui ne voit pas l'évaporateur, évitant ainsi l'échauffement par radiation qui est gênant lorsqu'on

désire maintenir le support à basse température. Il est possible qu'en augmentant le voltage de l'arc on accroisse le nombre des particules chargées et qu'on arrive à concentrer la plupart des métaux. En outre, l'évaporation par arc intermittent, même sans concentration, présente l'avantage de s'appliquer aux métaux les plus réfractaires et d'éviter radicalement l'usage du creuset. Toutefois, il serait prématuré, dans l'état actuel de nos expériences, de prévoir pour quelles applications ce mode d'évaporation pourrait concurrencer les méthodes usuelles; d'ailleurs des améliorations pratiques évidentes pourraient être apportées à notre montage (commande électromagnétique extérieure du vibreur, ou meilleure protection du bobinage de l'électroaimant pour réduire les dégazages, etc.).

L'étude du mécanisme des arcs basse tension sous vide paraît à peine ébauchée ([5], p. 252 et 269). Nous ne pouvons donc qu'énoncer quelques hypothèses qui devront être vérifiées expérimentalement. Il est probable que seule la rupture engendre un arc, qui est consécutif à la formation d'un pont très chaud entre les deux électrodes, et l'on sait que dans ce cas c'est la cathode qui s'use ([5], p. 310). La décharge se ferait dans la vapeur même du métal. Nos expériences de concentration montrent la présence de particules métalliques chargées négativement; cela fait penser qu'un mécanisme analogue à celui de la pulvérisation cathodique (*cf.* [6]) intervient au moins partiellement dans la vaporisation de la cathode; il s'agirait d'une pulvérisation par les ions positifs du métal dont on sait que le rendement peut être important [7]. Le résultat concernant un potentiel d'accélération négatif paraît plus difficile à expliquer, sinon par la présence d'ions métalliques positifs provoquant une pulvérisation violente du métal du support.

Manuscrit reçu le 19 juillet 1955.

[1] O'Bryan H. M. — *Rev. Sc. Instr.*, 1934, **5**, 125.
[2] Brochard J., Giacomo P., Jacquinot P. et Roizen S. — *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 632.
[3] Bradley D. E. — *Brit. J. Appl. Phys.*, 1954, **5**, 65.
[4] Communication personnelle de M. Gondet.
[5] Holm R. — *Electric Contacts*, Almquist et Wiksells, Uppsala.
[6] Holm R. — *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 715.
[7] Dobretsov L. N. et Karnaukhova N. M. — *Dok. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 1952, **85**, 745-748.

SUR LA MESURE THERMIQUE DE LA LIMITE ÉLASTIQUE DES MÉTAUX

Par François Jager.

La mesure classique de la limite élastique, en métallurgie, n'offre pas une très grande précision. Cette précision diminue dans le cas des aciers durs à faible limite élastique, pour lesquels cette limite est très intéressante à connaître.

Il semble que l'on puisse mesurer (et peut-être même définir) la limite élastique d'un métal par une mesure calorimétrique simple.

En effet, pour un acier ayant les caractéristiques suivantes :

$$d = 7{,}7,$$
$$\lambda = 1.10^{-5},$$
$$c = 0{,}11,$$

c désignant la chaleur spécifique moyenne, le calcul classique donne, en essai de traction, un refroidissement de l'éprouvette de 0°,016 pour une traction de 1 kg/mm².

Par définition, quand on fait croître la traction exercée sur l'éprouvette, cette éprouvette doit se refroidir régulièrement tant que la limite élastique n'est pas atteinte, puisque le phénomène est supposé réversible.

Mais, au moment précis où cette limite est atteinte, le fluage commence ; il y a frottement moléculaire intense et l'éprouvette, au lieu de se refroidir, doit s'échauffer.

Ce phénomène d'inversion doit s'inscrire en un crochet brusque dans la courbe de température de l'éprouvette avec une grande précision et permettre ainsi son repérage exact sur le graphique des tractions.

L'avantage de cette méthode, c'est qu'elle se trouve indépendante de la valeur des constantes, adoptées simplement comme ordre de grandeur pour le calcul initial, et qu'en particulier, la chaleur spécifique n'a pas besoin d'être connue avec précision.

Comme il est possible de mesurer, aux thermocouples dans le vide, le 10^{-3} degré avec sécurité, et que le refroidissement est supérieur à 10^{-2} degré par kilogramme par millimètre carré, la précision de la méthode devrait être supérieure à 1 kg/mm², ce qui serait amplement suffisant.

L'essai sous vide permet en outre de négliger la correction de température, en première approximation, et d'éviter des mesures différentielles.

Les phénomènes de fluage devant se manifester au voisinage du point de rupture, c'est donc vers le milieu de l'éprouvette qu'il conviendrait de faire les premières mesures.

Il y aurait lieu de faire ensuite des mesures de température en plusieurs points de l'éprouvette, pour étudier la variation du flux de chaleur en ces différents points, en fonction du temps.

De toutes manières, il semble nécessaire d'envisager un dispositif enregistreur simultané des tractions et des températures.

Il y aura lieu, également, de vérifier le serrage très soigné des mordaches, pour éviter tout arrachement et donc tout dégagement parasite de chaleur de ce fait.

La partie de l'éprouvette, serrée entre les mordaches, et même sans glissement, doit subir une certaine compression vers son extrémité et, par conséquent, s'échauffer : le serrage devra donc se faire assez tôt pour permettre la stabilisation de la température avant le début de l'essai.

Des recherches en ce sens vont être entreprises aux laboratoires de l'I.R.S.I.D.

Manuscrit reçu le 9 juillet 1955.

ÉQUATION D'ÉTAT DE L'ARGON AUX TRÈS HAUTES PRESSIONS ET SA COMPRESSIBILITÉ DANS L'ONDE DE CHOC

Par R. Bergeon, J. Kieffer et B. Vodar,

Laboratoire des Hautes Pressions,
Bellevue (Seine-et-Oise).

Nous nous sommes proposés de comparer les résultats expérimentaux précédemment présentés [1] à une équation théorique, ce qui a permis d'évaluer les températures de l'onde de choc et de donner une extrapolation plausible des isothermes mesurées par Bridgman [2].

Les équations d'état spéciales aux produits de détonation ne se prêtaient pas à un ajustement satisfaisant aux données expérimentales. Il valait mieux baser l'extrapolation sur le fluide théorique de Lennard-Jones et Devonshire [3]. Nous avons donc utilisé les calculs de Wentorf et collaborateurs [4] qui fournissent les propriétés de ce fluide pour un potentiel intermoléculaire du type (6-12).

Il s'est trouvé que l'ajustement des isothermes théoriques sur les isothermes de Bridgman a pu se faire pour une valeur de $b_0 = 59{,}5$ cm³/mole (b_0 a sa signification habituelle), au lieu de $b_0 = 50{,}4$ cm³/mole, valeur déterminée à partir des mesures de viscosités et du second coefficient du viriel. Les isothermes tracées en admettant cette valeur ont permis d'obtenir des températures possibles en amont de l'onde de choc (*fig.* 1).

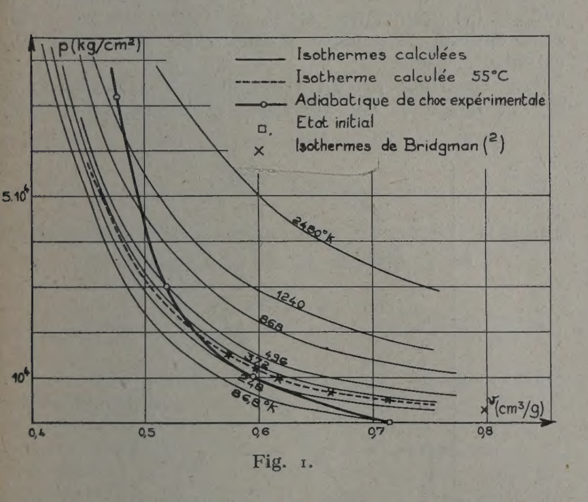


Fig. 1.

Or on peut voir que la donnée d'une équation d'état et des trois équations de conservation de l'hydrodynamique des ondes de choc définit univoquement les grandeurs p, T, u (vitesse du fluide en amont) et U (célérité de l'onde de choc) en fonction du volume spécifique v. On peut donc éprouver la validité d'une équation d'état dès que l'on a mesuré deux de ces cinq grandeurs (ici v et U). Afin de tirer parti de la relation de conservation d'énergie, nous avons eu recours aux énergies internes. Les valeurs expérimentales ont donc été déterminées, à l'aide de la relation d'Hugoniot

$$E - E_0 = \frac{1}{2}(p_0 + p)(v_0 - v).$$

Les valeurs théoriques [4] sont reproduites sur la figure 2 sous forme d'isothermes, conjointement aux valeurs atteintes dans l'onde de choc. Il en résulte une nouvelle détermination des températures atteintes.

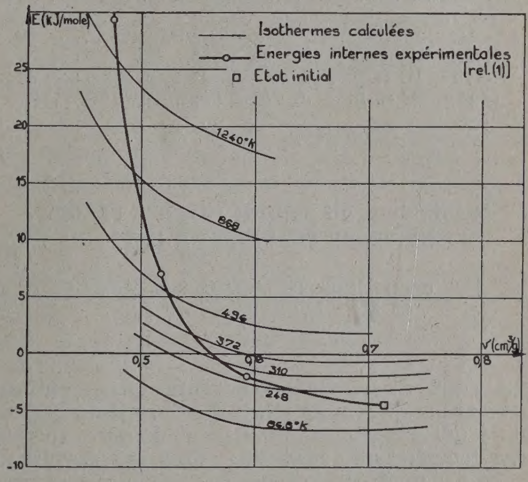


Fig. 2.

Comme le montre le tableau, les températures prévues de ces deux façons concordent dans la limite des erreurs expérimentales, qui sont grandes.

Valeurs expérimentales.			Valeurs théoriques.		
v (cm³/g).	p (kg/cm²).	E (kJ/mole).	p_{int} (kg/cm²).	T(°K) (*fig.* 1).	T(°K) (*fig.* 2).
État initial.					
0,714	1	— 4,5	-	-	-
Onde de choc.					
0,594	10 400	— 2,0	— 6 300	250	280
0,518	30 000	+ 7,0	—15 400	480	550
0,475	72 000	+29,3	—35 000	1450	—1380

Il n'a pas été possible d'obtenir cette concordance avec les équations d'état destinées habituellement aux gaz de détonation — et il s'en faut —, pas plus d'ailleurs qu'avec le b_0 déduit des mesures sous basses pressions.

Les isothermes que nous proposons ne redonnent pas le volume spécifique et l'énergie interne du liquide, pas plus que les valeurs expérimentales de Bridgman aux basses températures ($T < 200°$ K). Mais notre extrapolation semble acceptable puisqu'elle concilie les états atteints dans l'onde de choc et les relations de conservation aux pressions élevées, dans la région des pressions internes très négatives ($\geq$ — 35 000 kg/cm²).

On constate qu'en partant de l'argon liquide toutes

les mesures dans l'onde choc se rapportent à l'argon supercritique. Les ondes choc dans les gaz liquéfiés constituent donc une méthode simple pour l'étude des gaz très fortement comprimés.

Manuscrit reçu le 5 juillet 1955.

[1] Dapoigny J., Kieffer J. et Vodar B. — *J. Physique Rad.*, 1955 (à paraître).

[2] Bridgman P. W. — *Proc. Amer. Acad. Arts Sc.*, 1934, **70**, 1.

[3] Lennard-Jones J. E. et Devonshire A. F. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1937, **163** A, 53.

[4] Wentorf R. H. jr, Buehler R. J., Hirschfelder J. O. et Curtiss C. F. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1484.

ABSORPTION DU SODIUM PAR DES PAROIS DE VERRE CHAUFFÉES A 120° C

Par Jean Brossel, Jean-Louis Mosser et Mme Monique Winter,
École Normale Supérieure, Paris.

Au cours d'expériences sur l'orientation optique de la vapeur de sodium [1], il a été constaté que les atomes qui arrivent sur une paroi de verre (portée à des températures comprises entre 100 et 160° C) ne se réévaporent pas. Les masses de sodium absorbées sont relativement considérables.

L'attaque des verres au-dessus de 200° C par le sodium est un fait bien connu. Vers 120° C au contraire, aucun jaunissement n'est apparent même après des périodes très longues. Nous avons fait une série d'expériences systématiques pour étudier le comportement de la vapeur de sodium dans un récipient de verre.

Dans une de nos expériences, la cellule avait la forme et les dimensions (en millimètres) données dans la figure 1. Elle avait été dégazée à 450° C et le

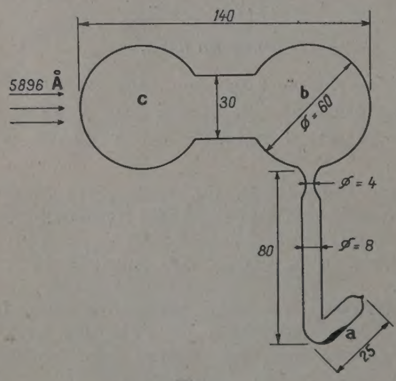


Fig. 1.

sodium avait été distillé en (*a*) (six distillations successives). Le queusot avait la forme indiquée, en sorte qu'au cours du remplissage aucune contamination des parois ne se produise en (*b*) et (*c*).

L'ensemble de la cellule fut placé dans un four à 120° C, aucun point froid n'étant décelé autour de la cellule. L'excitation optique de la vapeur était provoquée par la raie jaune d'une lampe à sodium (direction de a lumière indiquée par les flèches). L'observation de la résonance optique se faisait simultanément avec deux photomultiplicateurs au niveau de *b* et de *c*, la direction de visée étant perpendiculaire au plan de la figure. Avec une enveloppe en verre pyrex on constate les faits suivants :

Dans de nombreux cas, aucune résonance n'est décelable pendant plusieurs heures.

Après 20 h, l'intensité de la résonance optique est au plus de quelques pour-cent de l'intensité normale (que l'on obtient immédiatement en contaminant les surfaces *b* et *c* en distillant du sodium dans ces régions).

Cette intensité varie si l'on déplace le dépôt de sodium au voisinage de (*a*), ou si l'on éteint et rallume le four. De façon générale, elle dépend de l'histoire de la cellule.

Quand cette lumière de résonance commence à apparaître, elle est plus intense en *b* (en face du jet atomique issu de *a*) qu'en *c*. La densité de vapeur n'est pas uniforme à l'intérieur de l'ampoule et varie au cours du temps. On constate dans quelques cas que les courbes d'intensité en *b* et *c* se croisent à plusieurs reprises.

Un borosilicate, dit au « molybdène », et le cristal (verre au plomb) donnent des résultats analogues. En fait, aucune résonance n'est apparue avec le cristal.

Par contre, avec un verre spécial résistant au sodium [2] l'apparition de la résonance est beaucoup plus rapide, l'intensité normale de résonance est atteinte en 20 h.

Les résultats précédents apparaissent clairement sur la figure 2. En abscisses, le temps en heures,

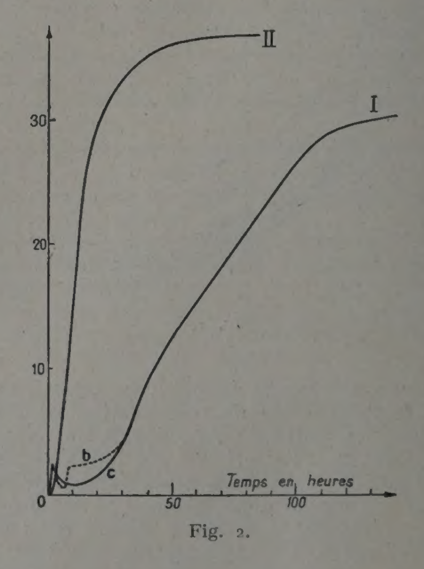


Fig. 2.

en ordonnées l'intensité en *b* (pointillé) et *c* (trait plein), pour le verre pyrex (courbe I) et pour le verre

spécial (courbe II). La figure 3 montre, à plus grande échelle, le début des courbes précédentes correspondant à l'apparition de la résonance.

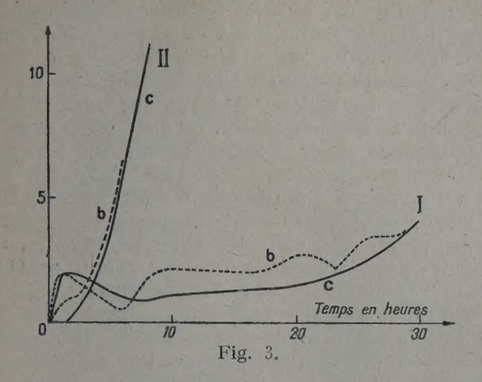


Fig. 3.

Ces expériences ont été faites à d'autres températures. Les résultats ont été semblables.

Une très grande prudence doit donc être exercée dans les mesures d'absorption des raies de résonance par les valeurs alcalines. Si la cellule a été remplie avec soin et si les surfaces ne sont pas contaminées, l'absorption peut varier beaucoup d'un point à l'autre et au cours du temps.

Une telle incrustation des atomes alcalins ne semble se produire que sur des parois de verre, puisqu'au contact des parois métalliques, la condensation nécessite au contraire des facteurs de sursaturation considérables de la vapeur [3].

Manuscrit reçu le 11 juillet 1955.

[1] Barrat J. P. et al. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 1196.
[2] Brevet anglais n° 675.594 de la British Thomson Houston Company.
[3] Yang L. et al. — *Acta Metallurgica*, 1954, **2**, 462.

REMARQUES SUR L'ABSORPTION DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE DANS LA RÉGION DE 12 μ

Par M. Jean Lecomte,

Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne.

1. Depuis le travail fondamental de W. W. Coblentz sur l'absorption des composés organiques [1], on sait que le tétrachlorure de carbone exerce une absorption extrêmement intense dans la région de 12 μ. Ce résultat a été retrouvé ensuite par tous les auteurs (H. H. Marvin [2]; C. Schaefer et R. Kern [3]. Ces derniers, utilisant une couche de 2 mm seulement de vapeur, ont obtenu une absorption assez faible pour pouvoir montrer l'existence de deux maxima (768 et 797 cm^{-1}). Par effet Raman, pour le liquide, suivant le tableau du livre de G. Herzberg, apparaissent les nombres de 762 et 790 cm^{-1} correspondant à deux raies dépolarisées. On sait que cette décomposition, après avoir été attribuée à une dissymétrie de la molécule [4] semble provenir d'une résonance de Fermi entre la vibration triplement dégénérée ν_3 et la combinaison $\nu_1 + \nu_4$ [5]. Ces deux vibrations possédant la même symétrie F_2 peuvent, en effet, se perturber l'une l'autre, et la vibration de combinaison $\nu_1 + \nu_4$ acquiert ainsi une intensité anormale, qui se retrouve d'ailleurs dans des combinaisons d'ordre plus élevé (C. Schaefer et G. Kern [3]).

D'autre part, A. Langseth [6] a mis en évidence une structure fine des raies Raman ν_1 ν_2, et ν_3 — confirmée par A. C. Menziès [7] — qu'il a attribuée à une dissymétrie de la molécule, alors que C. K. Wu et G. B. B. M. Sutherland [8] y voient la présence des isotopes 35 et 37 du chlore, permettant la formation des molécules 1 (CCl_4^{35}), 2 ($CCl^{35}Cl_3^{37}$), 3 ($CCl_2^{35}Cl_2^{37}$), 4 ($CCl^{35}Cl_3^{37}$), 5 (CCl_4^{37}), dont les proportions pour 100 sont, d'après ces auteurs : 31,6, 42,2, 21,1, 4,7 et 0,4.

2. Nous avons repris, avec deux spectrographes Perkin-Elmer 21 (double faisceau et double passage) et 112 (simple faisceau et quadruple passage), tous deux munis d'un prisme de NaCl, l'étude dans la région de 12 μ, du CCl_4 à l'état de vapeur, en solution et à l'état liquide.

La couche de vapeur était produite par quelques gouttes de liquide placées entre deux lamelles de NaCl séparées par une cale d'épaisseur convenable le tout étant scellé extérieurement. On obtient ainsi évidemment une pression égale à la tension de vapeur saturante à la température ambiante. Afin d'arriver à des épaisseurs moindres, nous avons aussi opéré sans cale. Pour les solutions, en raison de la volatilité du solvant CS_2, les concentrations ne peuvent pas être mesurées correctement.

a. La courbe II (*fig.* 1) (comme les autres courbes obtenues avec des épaisseurs de vapeur jusqu'à 1 cm environ) présente un maximum très fort vers 794 cm^{-1} (probablement ν_3) et quatre maxima distincts vers 763, 769, 774 et 780 cm^{-1}, mieux visibles sur la figure 2 (avec une erreur moyenne de $\pm$ 0,5 cm^{-1} sauf le maximum de 780 cm^{-1}, plus difficile à pointer). *Il est tentant d'attribuer respectivement ces quatre maxima aux molécules isotopiques* 1, 2, 3, 4, les intensités respectives des composantes correspondent, au moins en gros, à leurs proportions relatives.

La séparation moyenne des raies de structure fine dans la bande ν_1 est environ de 3 cm^{-1} (Langseth [6]); celle dans la bande ν_4 légèrement supérieure en moyenne à 4 cm^{-1} (CCl_4 à l'état de vapeur [9]). Dans la bande vers 13 μ, considérée comme représentant la combinaison $\nu_1 + \nu_4$, la séparation calculée entre chacun des maxima pouvant correspondre aux molécules isotopiques se chiffre par environ 7 cm^{-1}, contre 6 cm^{-1}, valeur observée.

Mais si nous voulons maintenant calculer la position des maxima de combinaison correspondant à chacune des molécules isotopiques 1, 2, 3, 4, nous aboutissons à des nombres dont l'écart avec les valeurs observées (entre parenthèses) est beaucoup plus grand que les erreurs expérimentales 776 (770), 769 (774), 761 (769), 753 (763) cm^{-1} (en interprétant la courbe de Gates, faute de tableau numérique). L'anharmonicité des vibrations, dont nous n'avons pas tenu compte, ne semble pas être en cause, puisque les nombres observés sont toujours supérieurs aux nombres calculés. *Il semble donc que l'interprétation proposée n'est pas suffisante.*

Les molécules 1 et 5 conservent une symétrie tétraédrale, il n'en est pas de même des autres, pour lesquelles, on sait que les dégénérescences triples se trouvent levées et transformées en vibrations doublement dégénérées et en vibrations simples (2 et 4) et vibrations simples (3). Or, comme l'ont très bien fait remarquer Wu et Sutherland, nous ne connaissons pas les intensités relatives des bandes provenant, pour les molécules 2, 3, 4, de la décomposition des vibrations triplement dégénérées des molécules 1 et 5. Par suite, il faut attendre de pouvoir travailler avec une plus grande dispersion pour pouvoir interpréter les maxima de la courbe II (*fig.* 1).

Par contre, on remarque que la bande de 794 cm^{-1}, qui devrait également se décomposer par suite de

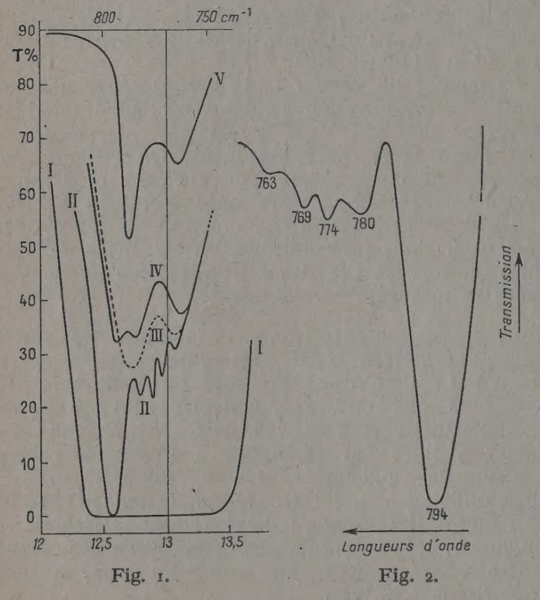


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectrographe 21.

I, CCl_4 liquide entre deux lamelles sans cale; II, CCl_4 vapeur saturante sous 1,5 cm; III, CCl_4 vapeur saturante entre deux lamelles sans cale; IV, CCl_4 vapeur saturante sous 0,1 mm; V, CCl_4 en solution très diluée dans CS_2.

Fig. 2. — Spectrographe 112.

Transmission du CCl_4 (vapeur saturante) sous 2,5 mm.

l'effet isotopique, reste sans structure à la fois dans l'absorption et dans la diffusion, parce que l'effet isotopique conduit à des séparations de fréquences trop faibles pour se laisser déceler (inférieures à 2 cm^{-1}).

b. En diminuant l'épaisseur de la couche de vapeur, nous avons assisté à un curieux phénomène dans la figure 1 (courbe IV) : la bande vers 768 cm^{-1} disparaît, celle de 794 cm^{-1} correspond à une intensité moindre, et il apparaît deux nouvelles bandes vers 784 et 761 cm^{-1}. La comparaison, avec les courbes III et V, permet de voir qu'il s'agit de l'absorption de CCl_4 à l'état liquide (1). Pour des épaisseurs suffisantes de vapeur, on constate bien son absorption propre, mais pour de faibles épaisseurs, l'absorption du liquide est si forte qu'elle prédomine. Nous avons pu ainsi mesurer, pour la première fois, directement l'absorption de CCl_4 liquide dans la région de 12 μ. Relativement au spectre de la vapeur, les deux maxima du liquide 784 et 761 cm^{-1} sont déplacés vers de plus basses fréquences. La dissolution dans CS_2 ne semble pas avoir d'influence sur ces positions. On remarquera qu'aucune structure n'apparaît dans les bandes, ce qui signifie que les maxima, dus aux molécules isotopiques, sont beaucoup plus larges dans le liquide que dans le gaz, et, par suite, chevauchent pour donner une absorption continue. Nous nous sommes assuré d'ailleurs, par une étude systématique de l'absorption de solutions de CCl_4 dans CS_2 à des dilutions variables, qu'il n'existait pas une concentration optimum, qui permît de mettre en évidence la présence des isotopes du chlore dans la phase liquide.

En résumé, malgré les éléments nouveaux que nous avons apportés à l'étude de l'absorption du tétrachlorure de carbone dans la région de 12 μ, pour choisir entre les différentes interprétations, il faudrait travailler avec une beaucoup plus grande dispersion que celle dont nous disposions. Malgré la simplicité du composé étudié, son étude se trouve considérablement compliquée, dans la région de 12 μ, par la résonance de Fermi, par la présence des isotopes du chlore et par le moment d'inertie assez élevé de la molécule.

Nous remercions M. le Professeur Cabannes pour l'intérêt qu'il a pris à ce travail.

Note ajoutée après la rédaction. — Au Congrès de Physique moléculaire d'Oxford (7-11 juillet 1955), P. Tuomikowski a présenté une Communication sur le même sujet, mais son étude semble moins complète que la nôtre et son interprétation trop sommaire. A la même réunion, J. A. A. Ketelaar a indiqué aussi qu'il avait exécuté également des mesures sur CCl_4 dans la même région.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1955.

[1] Coblentz W. W. — *Public Carnegie Inst.*, n° 35, Washington (D. C.), 1905.
[2] Marvin H. H. — *Phys. Rev.*, 1912, **34**, 161.
[3] Schaefer C. et Kern R., *Z. Physik*, 1932, **78**, 609 et suiv.
[4] Schaefer C. — *Z. Physik*, 1930, **60**, 586.
[5] Placzek G. — *Handb. d. Radiologie*, 1934, **6**, n° 2, 205. Harioti J. — *Z. Physik*, 1933, **84**, 380.
[6] Langseth A. — *Z. Physik*, 1931, **72**, 350.
[7] Menziès A. C. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1939, **172**, 89.
[8] Wu C. K. et Sutherland G. B. B. M. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 114.
[9] Gates D. M. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 393-398.

(1) Il s'agit vraisemblablement d'une très mince pellicule de liquide retenue par adsorption ou condensée sur les parois de la cuve et en équilibre avec sa vapeur. Son épaisseur peut, d'après le spectre de la solution s'évaluer comme étant de l'ordre de 0,02 μ. Cette technique pourra être employée dans d'autres cas pour constituer une couche d'un liquide pur, beaucoup plus mince que celles que l'on peut réaliser directement par les cuves classiques.

Le Gérant : Maurice Blondin. 148322 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1955.